



VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
VASA YRKESHÖGSKOLA
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Jake Björklund

MANOMETRISEN JA PERINTEISTEN
MENETELMIEN VERTAILU
BIOKEMIALLISEN
HAPENKULUTUKSEN
MÄÄRITYKSESSÄ

Tekniikan yksikkö
2015

VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

TIIVISTELMÄ

| | |
|--------------------|--|
| Tekijä | Jake Björklund |
| Opinnäytetyön nimi | Manometrisen ja perinteisten menetelmien vertailu biokemiallisen hapenkulutuksen määrittämisessä |
| Vuosi | 2015 |
| Kieli | suomi |
| Sivumäärä | 44 + 13 liitettä |
| Ohjaaja | Pekka Stén |

Tässä opinnäytetyössä vertaillaan biokemiallisen hapenkulutuksen määrittämistä manometrisellä ja perinteisillä menetelmillä. Tässä tapauksessa perinteiset menetelmät kattavat hapenkulutuksen määrittämisen mittaamalla vesinäytteeseen liuenneen hapen pitoisuus sekä määrittäminen alussa että sen lopussa happianturin avulla ja jodometrisesti titraamalla. Manometrisessä menetelmässä hapenkulutus määritetään mittaamalla suljetussa näytepullossa hapenkulutuksen aiheuttama paineenmuutos.

Tämä vertailu perustuu kesällä 2014 Pättin jätevedenpuhdistamolle tulevalle ja sieltä lähtevälle jätevedellä suoritettuihin määrittäksiin. Menetelmien suoran vertailun lisäksi tutkittiin manometrisen menetelmän käyttäytymistä näytettä laimennettaessa ja suodatettaessa, sekä miten nitrifikaation vaikutusta pystytään tarkastelemaan manometrisellä menetelmällä sen ollessa jatkuvatoiminen. Tuloksien oikeellisuuden tarkastelussa käytettiin pääasiallisesti glukooosi-glutamiinihappoliuoksella suoritettua määrittystä, jonka katsottiin onnistuneen.

Manometrisellä menetelmällä sisäinen toistettavuus oli hyvä, mutta käsittelemättömän kunnallisen jäteveden tapauksessa tulosten vertautuvuus perinteisten menetelmien kanssa oli kyseenalaista. Nitrifikaation tarkkailu onnistui kiitettävästi, minkä johdosta manometrisen menetelmän katsotaankin olevan loistava työkalu ilmiöiden tutkimiseen. Käytännön työskentelyn osalta manometrisen määrittäksen todettiin olevan perinteisiä menetelmiä huomattavasti nopeampi käynnistää, sekä kauttaaltaan helppohoitoisempi, mikä johtui pääasiassa mittauksen automatisoinnista ja siitä miten näytteiden laimennus ei ollut välttämätöntä.

| | |
|------------|---|
| Avainsanat | BOD, biokemiallinen, hapenkulutus, manometrinen, vertailu |
|------------|---|

VAASAN AMMATTIKORKEAKOULU
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES
Ympäristötekniikan koulutusohjelma

ABSTRACT

| | |
|--------------------|--|
| Author | Jake Björklund |
| Title | Comparison of Manometric and Traditional Methods in the Determination of Biochemical Oxygen Demand |
| Year | 2015 |
| Language | Finnish |
| Pages | 44 + 13 Appendices |
| Name of Supervisor | Pekka Stén |

In this thesis the determination of biochemical oxygen demand was compared between traditional and manometric methods. In this case traditional methods cover the determination of oxygen consumption through measuring the amount of dissolved oxygen in a water sample at the start and at the end of experiment by using a dissolved oxygen sensor and through iodometric titration. With manometric method the oxygen consumption was determined by measuring the change of pressure caused by the oxygen consumption inside a closed bottle.

This comparison was based on measurements done with wastewater incoming to and leaving Pätt's wastewater treatment plant during the summer of 2014. In addition to direct comparison of these methods the behaviour of manometric method was studied when samples were diluted and filtered. Also the process of nitrification was a target of study with a manometric method since this method tracks the behaviour of the sample continuously. For the validation of these results an experiment was conducted with a solution of glucose-glutamic acid and the results were deemed acceptable.

The repeatability of manometric method was good but in the case of non-treated municipal wastewater the comparison of results with traditional methods was questionable. The monitoring of nitrification process succeeded very well which is why the manometric method is considered to be an exceptional tool for the observation of phenomena. In terms of practical work compared to traditional methods the manometric method was found to be much faster to start a test with and it was also easier to use all-around. The reason for this was mainly the automation of measurements and the dilution of the samples not being necessary.

| | |
|----------|--|
| Keywords | BOD, respiratory, manometric, comparison |
|----------|--|

SISÄLLYS

| | |
|---|----|
| 1 JOHDANTO..... | 7 |
| 2 PERUSTEET..... | 8 |
| 2.1 Biokemiallinen hapenkulutus..... | 8 |
| 2.2 Perinteiset menetelmät..... | 8 |
| 2.3 Manometrinen menetelmä..... | 9 |
| 2.4 Nitrifikaatio..... | 11 |
| 2.5 Vastaavat tutkimukset..... | 11 |
| 3 TYÖN SUORITUS..... | 12 |
| 3.1 Aikataulu..... | 12 |
| 3.2 Työskentelyperiaatteet..... | 13 |
| 3.3 Näytteet ja liuokset..... | 13 |
| 3.3.1 Laimennusliuos..... | 13 |
| 3.3.2 Tuleva ja lähtevä jätevesi..... | 14 |
| 3.3.3 Glukoosi-glutamiinihappo..... | 15 |
| 3.3.4 Nitrifikaation estäjä..... | 16 |
| 3.3.5 Jodometrisen menetelmän liuokset..... | 17 |
| 3.4 Välineet..... | 17 |
| 3.4.1 Manometrinen menetelmä..... | 17 |
| 3.4.2 Perinteiset menetelmät..... | 19 |
| 3.5 Erityistapaukset..... | 19 |
| 3.5.1 Suodattaminen..... | 19 |
| 3.6 Ongelmatilanteet..... | 20 |
| 3.6.1 Raja-arvot..... | 20 |
| 3.6.2 Lähtevän jäteveden ongelmat..... | 21 |
| 3.6.3 Koesarja 8..... | 24 |
| 3.6.4 Mahdolliset kontaminaatiot..... | 25 |
| 4 TULOKSIEN TARKASTELU..... | 26 |
| 4.1 Glukoosi-glutamiinihappo..... | 26 |
| 4.2 Nitrifikaatio..... | 29 |
| 4.3 Tuleva ja lähtevä jätevesi..... | 32 |

| | |
|------------------------|----|
| | 5 |
| 4.4 Laimentaminen..... | 38 |
| 4.5 Suodattaminen..... | 40 |
| 5 JOHTOPÄÄTÖKSET..... | 41 |
| LÄHTEET | 44 |
| LIITTEET | |

LIITELUETTELO

LIITE 1. Kootut tulokset

LIITE 2. Koesarja 1

LIITE 3. Koesarja 2

LIITE 4. Koesarja 3

LIITE 5. Koesarja 4

LIITE 6. Koesarja 5

LIITE 7. Koesarja 6

LIITE 8. Koesarja 7

LIITE 9. Koesarja 9

LIITE 10. Koesarja 10

LIITE 11. Koesarja 11

LIITE 12. Koesarja 12

LIITE 13. Koesarja 0

1 JOHDANTO

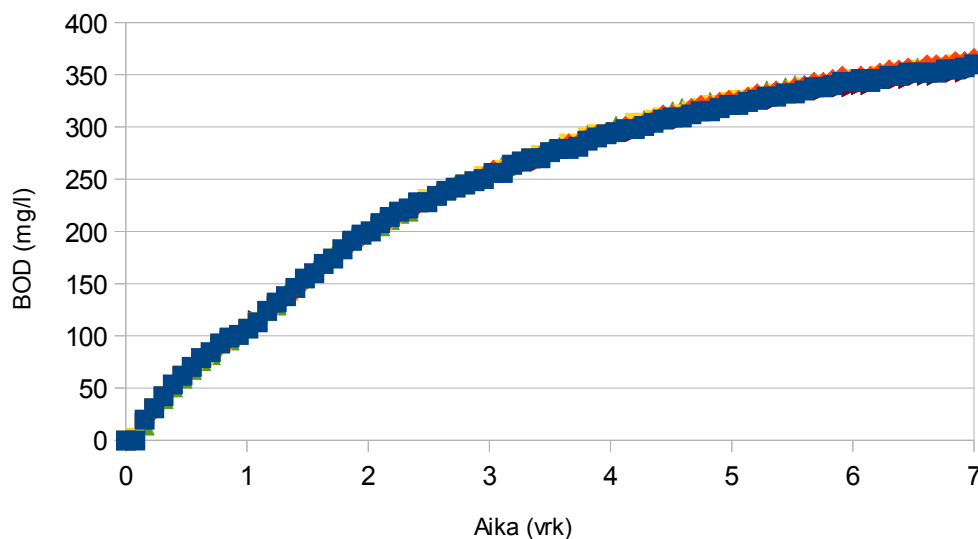
Mikrobien hajottaessa orgaanista ainetta aerobisesti kuluu happea ja biokemiallinen hapenkulutus kuvastaa tämän hajottamistoiminnan hapenkulutuspotentiaalia. Biokemiallinen hapenkulutus ilmoitetaan BOD-arvona, joka Suomessa määritetään seitsemälle vuorokaudelle, eli tällöin kyseessä on BOD₇-arvo. Käytetty yksikkö biokemialliselle hapenkulutukselle on mg/l, joka vastaa sitä montako milligrammaa happea yksi litra tutkittavaa näytettä kuluttaa määritettynä aikavälinä. Täten BOD-arvoa pystytään käyttämään arvioidessa jätevesien ympäristövaikutuksia. BOD-arvon määrittämiseen on olemassa eri menetelmiä ja tässä opinnäytetyössä niistä keskitytään manometriseen menetelmään, jota vertaillaan perinteisten menetelmien kanssa. Tässä tapauksessa perinteiset menetelmät kattavat nesteellä täytetyt ja ilmatiiivit BOD-pullot, joista happipitoisuus määritetään happianturin avulla ja jodometrisesti titraamalla sekä määrittelyn alussa että sen lopussa. Manometrisessä menetelmässä hapenkulutus taas määritetään mittaamalla sen aiheuttama paineenmuutos suljetussa pullossa ja tähän käytettiin WTW:n Oxitop-mittauslaitteistoa. /8/

Tämän opinnäytetyön pohjana käytetään Technobothnian ympäristölaboratoriossa kesän 2014 aikana tehtyjä kokeita, joiden tulokset on dokumentoitu liitetiedostoihin. Opinnäytetyön ohjaavana opettajana toimi Pekka Stén, jonka kanssa pidetyissä palaverissa käsiteltiin tämän opinnäytetyön tavoitteita ja etenemistä. Näytteet BOD-määrittelyyn saatiin Pättin jätevedenpuhdistamolta, sekä koesarjojen aloituspäivämäärät ajoitettiin pääsääntöisesti siten, että samasta näytteestä BOD₇-määrittelyn suoritti myös Vaasan kaupungin ympäristölaboratorio. Normaalin BOD₇-arvon määrittämisen lisäksi tässä opinnäytetyössä tarkastellaan myös laimentamisen, suodattamisen ja nitrifikaation vaikutuksia manometrisellä menetelmällä, minkä lisäksi yksi koesarja käsitteli yksinomaan glukoosi-glutamiinihappoliuoksen biokemiallista hapenkulutusta.

2 PERUSTEET

2.1 Biokemiallinen hapenkulutus

Biokemiallista hapenkulutusta käsiteltiin jo johdannossa, mutta alla oleva kuvaaja auttaa hahmottamaan tätä prosessia, eli kyseessä on manometrisellä menetelmällä tulevalle jätevedelle saatu tyypillinen BOD-käyrä.



Kuva 1. Pättin jätevedenpuhdistamolle tulevan jäteveden manometrisesti määritetty biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona – 5 rinnakkaista näytettä. (Koesarja 9 - 1.7.2014)

2.2 Perinteiset menetelmät

Perinteisessä BOD-määrittämisessä näytteet sijoitetaan BOD-pulloihin, joihin ei korkin asettamisen jälkeen jää ilmaa, joten kaikki pullossa esiintyvä happi on nesteessä liuenneena. Täten kuluneen hapen määrä pystytään laskemaan suoraan mittaamalla happipitoisuus sekä määrittämyksen alussa että sen lopussa. Jos näytettä ei ollut tarpeellista laimentaa, niin tämä erotus on itsessään BOD-arvo, mutta laimennetun näytteen BOD-arvoa laskiessa on syytä ottaa myös huomioon

laimennussuhde ja laimennusliuoksen hapenkulutus. Tämän opinnäytetyön osalta BOD-pulloista mitattiin happipitoisuudet sekä käyttämällä happianturia että jodometrisesti titraamalla. Näistä kahdesta menetelmästä happianturin avulla suoritettu happipitoisuuden määrittäminen on yksinkertainen ja siinä happianturi asetetaan BOD-pulloon, minkä jälkeen happipitoisuus saadaan luettua suoraan ohjaimen näytöstä. Jodometrinen menetelmä taas on huomattavasti työläämpi ja perustuu näytteeseen liuenneen hapen reaktioihin useiden näytteeseen lisättyjen kemikaalien kanssa, mitä käsitellään tarkemmin kohdassa 3.3.5. /7/



Kuva 2. Etualalla BOD-pullot juuri ennen inkubaattoriin siirtoa ja taustalla jodometristä määrittystä odottavia happipulloja. (Koesarja 12 - 15.8.2014)

2.3 Manometrinen menetelmä

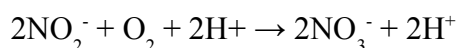
Manometrisessä menetelmässä hapenkulutus määritetään mittaamalla paineen muutos suljetussa pullossa, jonka korkissa on paineanturi. Perinteisistä menetelmistä poiketen mittaustulokset eivät rajoitu vain määrittelyn alkuun ja loppuun, vaan mittauksia pystytään tekemään haluttaessa ja tyypillisesti BOD_7 -määrittelyn aikana mittauksia tehtiin 360, eli aina 28 minuutin välein. Tämän lisäksi manometrinen menetelmä on helppokäyttöisempi, koska sen näytteitä ei pääsääntöisesti tarvitse laimentaa.



Kuva 3. Inkubaattorin sisältä kuva, eli ylemmällä tasolla manometrisiä BOD-pulloja magneettisekoittajan päällä ja alemmalla tasolla perinteisiä BOD-pulloja. (Koesarja 12 - 15.8.2014)

2.4 Nitrifikaatio

Nitrifikaatio on prosessi, jossa nitrifikaatiobakteerit hapettavat ammoniumina (NH_3) esiintyvää typpeä nitriitiksi (NO_2^-) ja edelleen nitraatiksi (NO_3^-).



Reaktioyhtälön mukaisesti nitrifikaatio kuluttaa happea ja nitrifikaation ennakointi on hyvin vaikeaa, minkä johdosta se pyritäänkin eliminoimaan käyttämällä nitrifikaation estäjää. /2/

2.5 Vastaavat tutkimukset

Etsittäessä tietoa muista vastaavista tutkimuksista löydettiin internetin välityksellä kaksi lehtiartikkelia, joissa molemmissa oli vertailtu manometristä ja perinteisiä menetelmiä käyttäen tämän opinnäytetyön tavoin oxitop-mittausjärjestelmää, happianturia ja jodometristä titrausta. Nämä molemmat artikkelit oli julkaistu samassa lehdessä ja niiden takana olivat samat Oulun yliopiston tutkijat, sekä tutkimuskohtaisesti myös muita henkilöitä. Ensimmäinen näistä kahdesta tutkimuksesta käsitteli selluloosa- ja paperitehtaiden jätevesien BOD_7 -arvojen määrittystä. Tämän opinnäytetyön kannalta kiinnostavin seikka tässä ensimmäisessä artikkelissa oli miten manometrisen menetelmän avulla BOD_7 -arvo pystyttiin arvioimaan kohtalaisella tarkkuudella vain 3 vuorokautta kestäneen määrittelyn perusteella. /4/

Toinen tutkimuksista käsitteli kunnallista jätevettä ja sen johtopäätöksenä manometrisen menetelmän todettiin kelpaavan jätevedenpuhdistamon tarpeisiin, sekä ensimmäisen tutkimuksen havainto BOD_7 -arvon hyvästä ennalta-arviointimahdollisuudesta manometrisellä menetelmällä toistui. /3/

3 TYÖN SUORITUS

3.1 Aikataulu

Tätä opinnäytetyötä varten suoritettut mittaukset tehtiin kesän 2014 aikana ja alta löytyvään taulukkoon on listattu näiden koesarjojen aloituspäivämäärät, sekä tiettyjen koesarjojen ensisijainen tutkimuskohde.

Taulukko 1. Opinnäytetyön aikataulu ja tutkimuskohteet.

| Koesarja | Aloituspäivämäärä | Tutkimuskohde |
|-------------|-------------------|----------------------------|
| Koesarja 1 | 08.04.14 | Tuleva ja lähtevä jätevesi |
| Koesarja 2 | 16.04.14 | |
| Koesarja 3 | 28.04.14 | |
| Koesarja 4 | 07.05.14 | |
| Koesarja 5 | 15.05.14 | |
| Koesarja 6 | 27.05.14 | Laimentaminen |
| Koesarja 7 | 04.06.14 | |
| Koesarja 9 | 01.07.14 | Nitrifikaatio |
| Koesarja 10 | 10.07.14 | |
| Koesarja 11 | 05.08.14 | Glukoosi-glutamiinihappo |
| Koesarja 12 | 15.08.14 | Suodattaminen |

Koesarjoissa 1-5 päämääränä oli saada toistettavuutta aikaiseksi ja niissä BOD7-määritykset tehtiin sekä tulevalle että lähtevälle jätevedelle. Koesarjoissa 6 ja 7 tutkittiin manometrisen menetelmän käyttäytymistä laimennettaessa näytteitä. Koesarjoissa 9 ja 10 tutkittiin nitrifikaatiota ja näistä koesarja 10 kesti 3 viikkoa. Koesarjassa 11 BOD-määritys suoritettiin ainoastaan glukoosi-glutamiinihappoliuoksella. Koesarjassa 12 vertailtavana oli tuleva jätevesi sellaisenaan ja suodatettuna.

3.2 Työskentelyperiaatteet

Ensisijaisesti tässä opinnäytetyössä pyrittiin seuraamaan standardien ohjeita ja BOD-määrittystä käsittelevä standardi SFS-EN 1899-1 onkin tämän opinnäytetyön kannalta tärkein asiakirja, eli työskentelyperiaatteet perustuvat pitkälti tähän standardiin. Voidaankin pääsääntöisesti olettaa tätä opinnäytetyötä varten tapahtuneiden mittausten noudattaneen tätä standardia, jos mainintaa siitä poikkeamisesta ei ole tehty. Työskentelyä ohjasivat myös WTW:n asiakirjat, eli Oxitop-mittauslaitteiston ohjekirja ja sen mukana toimitettu BOD Primer -asiakirja, joiden merkitystä lisäsi se miten standardi keskittyi perinteisillä menetelmillä suoritettaviin BOD-määrittäisiin. Näiden lisäksi työskentelyä ohjasi myös Technobothnian ympäristölaboratorion käytännöt, eli BOD-määrittäisiä käsiteltiin Vaasan Ammattikorkeakoulun ympäristölaborantiot-kurssissa, josta tuttuja työskentelykäytäntöjä pyrittiin seuraamaan myös tätä opinnäytetyötä varten tehdyissä mittauksissa. Tätä opinnäytetyötä varten tehdyissä määrittäyksissä käytetyt kemikaalit olivat p.a.-laatua, eli puhtaudeltaan laboratorioanalyysiin soveltuvia, sekä muutamien tärkeimpien kemikaalien osalta myös niiden yksityiskohtaisemmat tiedot on listattu näytteitä ja liuoksia käsittelevässä osiossa. /1; 5; 6/

3.3 Näytteet ja liuokset

3.3.1 Laimennusliuos

Laimennusliuos on tislattua vedestä, ravinteista ja pH-puskurista muodostettu liuos, jota käytetään näytteiden laimentamiseen tehtäessä BOD-määrittäisiä. Tarvittava määrä tislattua vettä jätettiin ilmastettavaksi koesarjan aloitusta edeltävänä päivänä, jotta valmistetun näytteen happipitoisuus olisi mahdollisimman korkea nollahetkellä, mutta tämän ilmastetun tislattun veden annettiin myös asettua vajaan tunnin ajan ennen sen käyttöä. Tätä vettä käytettiin myös karkeana testinä happianturin toimimisen tarkastelussa, eli jokaisen koesarjan alussa tämän veden happipitoisuus mitattiin happianturilla ja sen todettiin olevan riittävän lähellä hapella kylläisen huoneenlämpöisen veden

happipitoisuutta, eli käytännössä happipitoisuus oli nolлахetkellä 8–9 mg/l.

Ensimmäisissä koesarjoissa laimennusliuos valmistettiin useissa erissä, mutta koesarjasta 3 lähtien kaikki yhtenä päivänä käytetty laimennusliuos valmistettiin kerralla yhteen suureen kanisteriin. Koesarjasta 4 lähtien laimennusliuoksen valmistusmenetelmä vakiintui ja se tapahtui ensin siirtämällä ilmastettua tislattua vettä 2 litran mittalasin avulla 20 litran kanisteriin, kunnes kanisterissa olevan nesteen määrä oli 99,96 prosenttia halutusta laimennusliuoksen määrästä. Puuttuva 0,04 prosenttia kattaa neljä suolaliuosta, joita jokaista lisättiin 1 ml per 1000 ml laimennusliuosta käyttäen automaattipipettiä. Nämä neljä suolaliuosta olivat fosfaattipuskuriliuos, magnesiumsulfaattiheptahydraattiliuos, kalsiumkloridiliuos ja rauta(III)kloridiheksahydraattiliuos. Suolaliuosten lisäämisen jälkeen laimennusliuos sekoitettiin sulkemalla kanisterin korkki ja heilutteleamalla kanisteria, minkä jälkeen laimennusvesi olikin valmista käytettäväksi.

3.3.2 Tuleva ja lähtevä jätevesi

Kaikissa tämän opinnäytetyön BOD-määrityksissä käytettiin Pättin jätevedenpuhdistamolta saatuja näytteitä. Nämä näytteet käsittävät laitokselle tulevan ja sieltä lähtevän jäteveden, joista molemmista otetaan kokoomanäytteet päivittäin. Kokoomanäytteet käsittävät 24 tunnin aikavälin ja ovat suhtautettu jäteveden virtaamaan, sekä näistä samoista kokoomanäytteistä suoritettiin BOD-määritys myös Vaasan kaupungin ympäristölaboratorion puolesta. Ainoastaan koesarjassa 10 käytetyt näytteet eivät olleet kokoomanäytteitä, vaan ne oli otettu suoraan virtaamasta. Käyttämällä samoja kokoomanäytteitä Vaasan kaupungin ympäristölaboratorion kanssa saatiin vertailuarvot, joita tässä opinnäytetyössä käytetäänkin tuloksia tarkastellessa osiossa 4.3, minkä lisäksi liitteessä 1 on kattavampi lista näistä BOD₇-arvoista. Tyypillisesti Pättin jätevedenpuhdistamolle tulevan jäteveden BOD₇-arvo oli 250–300 mg/l ja sieltä lähtevän alle 10 mg/l, mistä suurin poikkeus koettiin koesarjojen 11 ja 12 kohdalla, kun rankkasateet painoivat tulevan jäteveden BOD₇-arvon alle 200 mg/l, sekä

koesarjassa 11 tämä rankkasateiden vaikutus todettiin myös poikkeuksellisen korkeana lähtevän jäteveden BOD_7 -arvona.

Påttin jätevedenpuhdistamolle tulevaa jätevettä voidaan pitää tämän opinnäytetyön osalta pääsijaisena näytetyypinä, koska sillä suoritettiin laimennus-, suodatus- ja nitrifikaatiokokeet. Påttin jätevedenpuhdistamolta lähtevä jätevesi taas oli tärkeässä roolissa siirrosvetenä, eli kun BOD -määrittäminen suoritettiin näytteillä, joissa ei ollut omaa mikrobikantaa, niin niihin istutettiin mikrobikanta lisäämällä näytteeseen lähtevää jätevettä 10 ml per 1000 ml valmistettavaa näytettä, mikä käytännössä koski laimennusliuosta ja glukoosi-glutamiinihappoliuosta.

3.3.3 Glukoosi-glutamiinihappo

Glukoosi-glutamiinihappoliuos on D-Glukoosista ($C_6H_{12}O_6$) ja L-Glutamiinihaposta ($C_5H_9NO_4$) tislattuun veteen valmistettu standardin SFS-EN 1899-1 mukainen tarkistusliuos, jonka teoreettinen hapenkulutus on 307 mg/l ja kokemuseräinen BOD_7 -arvo 225 ± 20 mg/l. Molempia reagensseja punnitaan 150 mg yhteen litraan tislattua vettä, mitä ennen nämä reagenssit täytyy kuivattaa 105 ± 5 -asteen lämpötilassa yhden tunnin ajan. Koesarjassa 11 nämä reagenssit jätettiin 105 -asteiseen uuniin yön yli ja niiden annettiin jäähtyä eksikaattorissa, kunnes niiden lasiset astiat olivat kädellä koeteltuina huoneenlämpöisiä. Koesarjassa 11 käytetyn D-Glukoosin CAS-numero oli 50-99-7 ja se saapui laboratorioon 24.6.2014, sekä vastaavasti L-Glutamiinihapon CAS-numero oli 56-86-0 ja se saapui laboratorioon 1.7.2014. /6/

Standardista SFS-EN 1899-1 poiketen manometristä menetelmää varten koesarjassa 11 glukoosi-glutamiinihappoliuos valmistettiin tislattun veden sijasta laimennusliuokseen. Tämä päätös perustui haluun suorittaa manometrinen BOD_7 -määrittäminen laimentamattomalle glukoosi-glutamiinihappoliuokselle ja tislattuun veteen valmistetulla glukoosi-glutamiinihappoliuoksella tämä olisi ollut

mahdotonta ravinteiden puutteen johdosta. Tämän poikkeavan menetelytavan katsottiin olleen hyväksyttävä, koska siitä syntyvän potentiaalisen haitan voidaan olettaa olevan marginaalinen, mutta laimentamattoman näytteen käytön hyödyt ovat selviä. Tämän osalta onkin syytä huomioida miten valmistamalla glukoosi-glutamiinihappoliuos tislattuun veteen ja laimentamalla se kymmenesosaan olisi käsiteltävässä näytteessä jokaisen suolaliuoksen tilavuus ollut ~0,9 promillea, kun tässä tapauksessa vastaava tilavuus oli ~1,0 promille, eli käytännön ero on hyvin vähäinen.

3.3.4 Nitrifikaation estäjä

Standardin SFS-EN 1899-1 mukaisesti tässä opinnäytetyössä käytettiin allyylitiourealiuosta nitrifikaation estäjänä ja tämän liuoksen yleisesti käytetty lyhenne on ATU. Tämän liuoksen valmistamiseen käytetty kemikaali oli N-Allyylitiourea ($C_4H_8N_2S$) ja siitä käytettävä tuotekoodi on 8.08158.0050. Allyylitiourealiuoksen konsentraatio on standardin mukaan 1 g/l ja sitä lisätään 2 millilitraa jokaiseen litraan valmistettavaa näytettä. WTW tarjoaa allyylitiourealiuosta tippapullossa 5 g/l konsentraatiolla ja tätä ohjeistetaan lisäämään 20 tippaa litraan näytettä, eli pyöristettynä näytekoolla 164 ml lisäys on 3 tippaa ja näytekoolla 432 ml lisäys on 9 tippaa. Olettamalla yhden tipan tilavuudeksi 0,05 ml voidaan laskea yhteen litraan tippapullostsa lisättävän allyylitiourealiuoksen määrän olevan 1 ml, eli standardiin verrattuna allyylitiourealiuosta lisätään karkeasti puolet vähemmän, mutta sen konsentraatio on viisinkertainen. Tippapullon käyttäminen edesauttaa manometrisen mittauslaitteiston käyttöä ilman laboratorioympäristöä ja ensimmäisissä koesarjoissa tippapullon käyttö todettiin helpoksi. Tämä oli kuitenkin yksi ylimääräinen muuttuja vertaillessa manometristä menetelmää perinteisiin, joten myös manometrisissä mittauksissa alettiin käyttää samaa standardin määrittämää allyylitiourealiuoksen määrää. Tätä edelsi kokeiluvaihe, jossa manometrisissä määrittämissä käytettiin rinnakkain molempia allyylitiourealiuoksia ja tuloksissa ei huomattu minkäänlaisia viitteitä tästä johtuviin eroavaisuuksiin. /1; 6/

3.3.5 Jodometrisen menetelmän liuokset

Standardissa SFS-EN 25813 on määritetty jodometristä menetelmää varten tarvittavien liuosten valmistus. Näytteeseen ensin lisättävät alkalinen jodidi ja mangaanisulfaattimonohydraattiliuos lisättiin ensimmäisten koesarjojen jälkeen aina käyttäen annostelijoita, mikä nopeutti työskentelyä huomattavasti. Näitä kahta liuosta ja fosforihappoliuosta lisättiin näytteeseen suuret ylimäärät. Titratessa indikaattorina käytettiin tärkkelysliuosta, jota pyrittiin valmistamaan joka viikko mittauksia tehtäessä. Natriumtiosulfaatin konsentraatio määritettiin standardin ohjeiden mukaisesti käyttämällä kaliumjodaatin standardiliuosta päivämäärinä 16.5, 19.6, 5.8 ja 18.8, joita vastaavat tulokset ovat 10,073, 10,048, 10,112 ja 10,086 mmol/l. Natriumtiosulfaatin konsentraation haluttiin olevan 10 mmol/l, eli näiden tuloksien mukaan todellinen konsentraatio olisi ollut keskimäärin vajaan prosentin tätä korkeampi. Tätä tulosta voidaan pitää hyvänä ja laskennallisesti tässä opinnäytetyössä käytetty natriumtiosulfaatin konsentraatio oli 10 mmol/l. /7/

3.4 Välineet

3.4.1 Manometrinen menetelmä

Manometrisen menetelmän oxitop-mittauslaitteiston keskeisimmät komponentit olivat Oxitop C -mittauskorkit ja Oxitop OC 100 -ohjain. Näistä mittauskorkit sisälsivät paineanturin ja ohjainta käytettiin niiden hallitsemiseen, eli yksinkertaisimmillaan ohjaimesta valittiin mittausaika ja näytekoko, minkä jälkeen ohjain siirrettiin korkin infrapuna-anturin eteen valiten samalla määrittelyn aloitus ohjaimen valikosta. Manometrisen mittauslaitteiston muita välineitä olivat sen omat BOD-pullot, kumikorkit, magneettisauvat, ylivuotopullot ja Oxitop IS 12 -magneettisekoittaja. Kumikorkkiin lisättävät NaOH-rakeet sitoivat itseensä pullossa olleen hiilidioksidin. /5/



Kuva 4. Oxitop OC 100 -ohjain. (Koesarja 10 - 10.7.2014)

3.4.2 Perinteiset menetelmät

Käytössä ollut happianturi oli WTW:n FDO 925, joka oli liitetty WTW:n Multi 3410 -ohjaimeen. Perinteisissä määrityksissä käytetyt BOD-pullot olivat kirkkaasta lasista valmistettuja ja niiden tilavuus oli keskimäärin hieman yli 290 ml. Jodometrisen määrityksen nollanäytteitä varten käytettiin happipulloja, jotka olivat kirkkaasta lasista valmistettuja ja niiden tilavuus oli keskimäärin vajaa 120 ml. Sekä BOD-pullot että happipullot oli varustettu kaltevalla lasikorkilla, joka ehkäisi ilmakuplien jäämistä pulloon sitä suljettaessa. Tämän lisäksi molempien pullotyyppien kohdalla sekä pullot että niiden korkit oli varustettu numeroilla, joiden avulla pulloille pystyttiin valitsemaan niitä varta vasten tarkoitettu korkki. Tämä parinmuodostus mahdollisti pullon kylkeen kirjatun tilavuuden käytön laskuissa. Muista käytetyistä välineistä luultavasti merkittävin oli titraattori, joka oli Metrohmin 876 Dosimat Plus ja sitä käytettiin kaikissa tätä opinnäytetyötä varten suoritetuissa titrauksissa. Manometrinen ja perinteiset menetelmät jakoivat inkubaattorin kuvan 2 mukaisesti, eli inkubaattorin tehtävänä on pitää lämpötila 20-asteessa koko BOD-määrityksen ajan, mikä on vertailukelpoisten tulosten saamiseksi olennaista, sekä manometrisessä menetelmässä lämpötila oli myös tärkeä sen aiheuttamien paineenmuutosta johdosta. /8/

3.5 Erityistapaukset

3.5.1 Suodattaminen

Koesarjassa 12 suodattamiseen käytettiin tyypillistä suodatuslaitteistoa, joka hyödynsi juoksevaa vesijohtovettä aiheuttaakseen ympäristöä alemman paineen suodatuspullon sisälle. Korkkiin asetettava suodatinpaperi todettiin kokeellisesti liian tiiviiksi tulevalle jätevedelle, minkä johdosta näyte johdettiin pelkän suodatuspullon korkin ritilän läpi. Syy tähän oli tulevan jäteveden runsas pienaineksen määrä, joka aiheutti kertaalleen suodatuspullon korkin tukkeutumisen pelkkää ritilääkin käytettäessä. Tästä tukoksesta ei kuitenkaan muodostunut ongelmaa, koska kaikki koesarjassa käytetty suodatettu tuleva jätevesi valmistettiin yhdessä erässä. Käytännössä tämä tarkoitti tukoksen

avaamista ja sen jälkeen suodatetun tulevan jäteveden sekoittamista aiemmin suodatetun tulevan jäteveden kanssa. Tämä saattaa äkkiseltään tuntua huolimattomalta menettelyltä, mutta on syytä huomioida koesarjan 12 tavoitteena olleen suodattamattoman ja suodatetun tulevan jäteveden vertailu, eli tällöin suodatetun näytteen keskeisenä kriteerinä on sen homogeenisuus. Täten suodatettujen hiukkasten kokoluokka ei ole tämän koesarjan tuloksia tarkasteltaessa ratkaisevaa, mutta huomautettakoon silti tämänkaltaisen menettelyn tekvän kokeen toistamisesta haasteellista.

3.6 Ongelmatilanteet

3.6.1 Raja-arvot

Standardin SFS-EN 1899-1 mukaan BOD_n lasketaan tuloksille, joissa toteutuvat seuraavat ehdot:

$$c_1/3 \leq c_1 - c_2 \leq 2c_1/3$$

jossa

c_1 on näyteliuoksen liuenneen hapen konsentraatio nollahetkellä, milligrammoina litraa kohti;

c_2 on saman näyteliuoksen liuenneen hapen konsentraation n vuorokauden kuluttua, milligrammoina litraa kohti.

Tämän kaavan mukaisesti näytteen, jonka happipitoisuus nollahetkellä oli 9 mg/l, happipitoisuuden n päivän jälkeen tulisi olla 3–6 mg/l. Tämän kaavan asettamista rajoituksista kuitenkin poikettiin tässä opinnäytetyössä ja esimerkiksi koesarjassa 3 näiden raja-arvojen noudattaminen olisi johtanut kaikkien lähtevälle jätevedelle saatujen tuloksien hylkäämiseen, eli myös kaupungin ympäristölaboratoriolta saatu arvo tälle päivämäärälle oli vain 2,8 mg/l lähtevälle jätevedelle. Tätä opinnäytetyötä varten perinteisillä menetelmillä määritetyille BOD_7 -arvoille

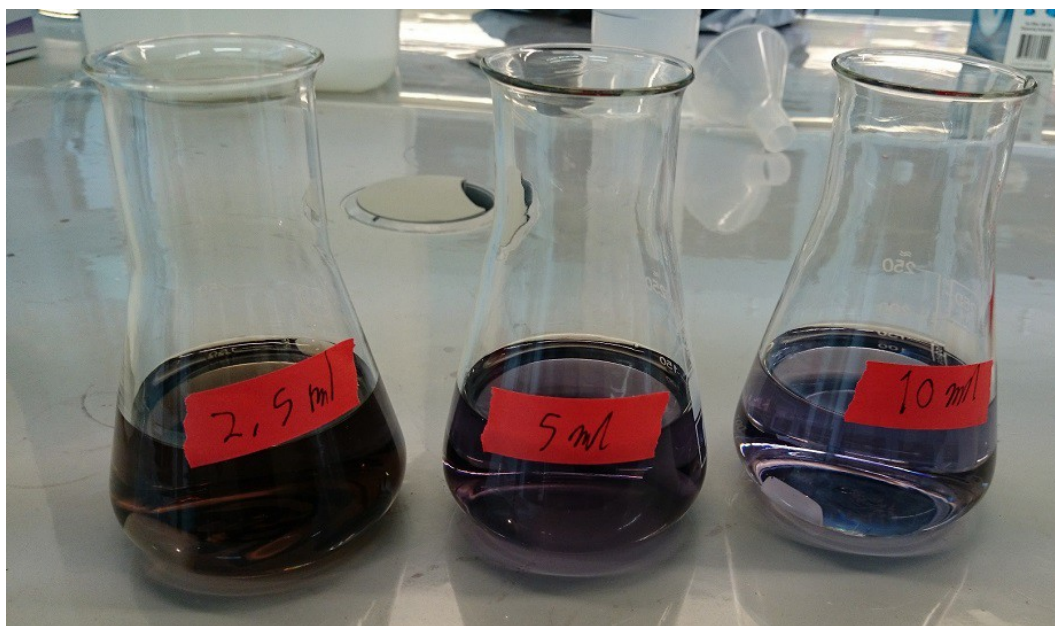
otettiin hyväksymisperusteeksi vähintään 2 mg/l happipitoisuus seitsemän vuorokauden kuluttua, minkä lisäksi luonnollisesti muuten virheellisiksi todetut tulokset on jätetty täysin pois. Liitteen 1 sivuille 2–5 on listattu kaikki perinteisillä menetelmillä saadut BOD_7 -arvot ja näistä standardin kriteerit täyttävät tulokset on lihavoitu. /6/

Manometrisellä mittauslaitteistolla 164 millilitran näytteen mittausväli oli 0–400 mg/l ja kaikki laimentamattoman tulevan jäteveden BOD_7 -arvojen määritykset tehtiin käyttämällä tätä näytekokoa. Koesarjojen 4 ja 7 tapauksessa tulevan jäteveden manometrisesti määritetty BOD_7 -arvo oli kuitenkin yli 400 mg/l, minkä johdosta näitä tuloksia ei pidetä luotettavina ja ne onkin suljettu pois tuloksia tarkasteltaessa. Samaten koesarjassa 9 nitrifikaation estäjää sisältämätön tuleva jätevesi ylsi yli 400 mg/l hapenkulutukseen manometrisesti mitattuna ja tämän takia nitrifikaatiota käsiteltäessä koesarjan 9 tuloksien tarkastelu on rajattu alle 400 mg/l jääneisiin arvoihin. Laimentamista tarkasteltaessa tehtiin poikkeus tämän asian osalta, koska yli 400 mg/l arvon saavuttanutta tulevaa jätevettä pystyttiin vertailemaan samasta jätevedestä tehtyihin laimennoksiin ja tämän vertailun todettiin olevan oikeutus erikoistapauksen luomiseen. Perinteisten menetelmien tuloksien tapaan liitteen 1 sivuilla 2–5 alle 400 mg/l jääneet manometriset tulokset on lihavoitu.

3.6.2 Lähtevän jäteveden ongelmat

Lähtevän jäteveden jodometrisessä määrityksessä havaittiin virheitä synnyttävä ilmiö 7.5.2014 lähtien, minkä seurauksena tässä opinnäytetyössä lähtevän jäteveden BOD_7 -arvojen määrittäminen jodometrisesti rajoittuu koesarjoihin 2, 3 ja 4. Tämä ilmiö esiintyi näytteen epänormaalina käyttäytymisenä sitä titratessa, eli normaalisti ekvivalenttipisteen saavuttamisen jälkeen näyte jää kirkkaaksi ja palautuu haalean siniseksi vasta useiden kymmenien minuuttien jälkeen titrauksen lopettamisesta, kun taas tämän ilmiön myötä näyte pysyi kirkkaana vain sekunteja ja pystyi tämän jälkeen muuttumaan tumman siniseksi vain joidenkin minuuttien

kuluttua. Jos tällaiseen näytteeseen lisättiin tarpeeksi natriumtiosulfaattiliuosta, jotta se jäisi kirkkaaksi, niin normaalia värin palautumista ei enää vaikuttanut tapahtuvan ja näytteen laskennallinen happiarvo oli huomattavasti oletettua suurempi. Laimentamattoman lähtevän jäteveden nollanäytteelle voitiin täten saada jopa puolitoista kertaa hapella kylläistä vettä suurempi happipitoisuus, mikä olisi tietty käytännössä mahdotonta.



Kuva 5. Titraamisen jälkeen nopeasti sinisiksi värjäytyneitä lähtevää jätevettä sisältäviä näytteitä, joihin on etikettien mukaisesti lisätty eri määrät fosforihappoa. (Koesarja 10 - 10.7.2014)

Tämä ilmiö rajoittui lähtevään jäteveeseen, eli viitteitä siitä ei huomattu tulevalle jätevedellä, laimennusliuoksella tai glukoosi-glutamiinihappoliuoksella suoritetuissa titrauksissa. Kokeiden suorittamisen osalta ei tullut ilmi mitään tämänkaltaista ilmiötä mahdollisesti selittäviä tekijöitä ja tätä tutkittiinkin lisäämällä suuret ylimäärät reagensseja lähtevää jätevettä titratessa, mitä havainnollistetaan seuraavassa kuvassa, jossa näytteeseen on lisätty etikettien mukaisesti fosforihappoa kaksin- ja nelinkertaiset määrät normaaliin verrattuna. Näistä kolmesta näytteestä vasemmanpuoleinen titrattiin ensin kirkkaaksi ja se onkin jo ehtinyt muuttua kellertävän mustaksi, kun viimeisenä titrattu oikeanpuolimmainen näyte on vielä suhteellisen kirkas. Kuvassa havaittavat erot johtuvat siis titrausjärjestyksestä ja nämä kolme näytettä

käyttäytyivätkin silmämääräisesti samalla tavalla titrauksen jälkeen. Koska tämä ilmiö havaittiin vain tietyssä näytetyypissä ja rajattuna ajanjaksona, sekä työskentelymenetelmistä ei löydetty tämän ilmiön mahdollisesti synnyttäneitä tekijöitä, niin johtopäätöksenä tämän ilmiön voidaan olettaa olevan itse näytteestä johtuvaa.

Standardi SFS-EN 25813 käsittelee happipitoisuuden määrittämistä jodometrisellä menetelmällä ja se sisältää ohjeet hapettavien tai pelkistävien aineiden läsnäolon tarkistamiseen, sekä happipitoisuuden jodometriseen määrittämiseen hapettavien tai pelkistävien aineiden läsnäollessa. Näiden aineiden läsnäolon tarkistaminen on kaksivaiheinen prosessi, jonka ensimmäisessä vaiheessa tarkastetaan hapettavien aineiden läsnäolo ja toisessa vaiheessa pelkistävien aineiden läsnäolo. Ensimmäisessä vaiheessa 50 millilitraan analysoitavaa vettä lisätään kaksi tippaa fenoliftaleiiniliuosta ja se neutraloidaan, minkä jälkeen edelleen lisätään 0,5 ml rikkihappoliuosta, muutama kide (n. 0,5 g) kalium- tai natriumjodidia ja muutama tippa indikaattoriliuosta, jona tässä tapauksessa toimi tärkkelysliuos. Tämän ohjeen mukaan analysoitavan liuoksen muuttuessa siniseksi siinä olisi hapettavia aineita ja kun tämä testi suoritettiin lähtevälle jätevedelle, niin näyte värjäytyi lähes mustaksi, mikä voisi viitata runsaaseen hapettavien aineiden läsnäoloon. Pelkistävien aineiden läsnäolo olisi tarkastettu vain analysoitavan liuoksen pysyessä kirkkaana. /7/

Määritettäessä näytteen happipitoisuutta jodometrisesti hapettavien aineiden läsnäollessa standardi SFS-EN 25813 ohjeistaa tekemään normaalin jodometrisen määrittelyn rinnalla toisen määrittelyn, jossa määritetään vain hapettavien aineiden natriumtiosulfaatin kulutus. Käytännössä tämä hapettavien aineiden määrän määrittely toteutetaan lisäämällä tutkittavaan näytteeseen ensin fosforihappo, sitten alkalinen jodidi ja viimeisenä mangaani(II)sulfaattiliuos, minkä jälkeen näytteen annetaan seistä 5 minuuttia ja se titrataan natriumtiosulfaatilla. Tämän perustana on miten normaalisti suoritettussa jodometrisessä määrittelyssä natriumtiosulfaatin kulutus vastaa näytteessä ollutta hapen määrää ja hapettavien aineiden läsnäollessa natriumtiosulfaattia kuluttavat tämän lisäksi myös hapettavat aineet, eli kun tiedetään pelkkä hapettavien

aineiden natriumtiosulfaatin kulutus, niin pelkän hapen kuluttuaman natriumtiosulfaatin määrä saadaan teoriassa näiden kahden rinnakkaisen näytteen erotuksesta. Tätä happipitoisuuden määrittystä hapettavien aineiden läsnäollessa kokeiltiin koesarjan 5 yhteydessä lähtevälle jätevedelle ja määritettäessä pelkkiä hapettavia aineita natriumtiosulfaatin kulutus vastasi karkeasti laimennussuhteita, eli puoleen laimennettu näyte kulutti puolet vähemmän natriumtiosulfaattia laimentamattomaan näytteeseen verrattuna ja kolmannekseen laimennetun näytteen natriumtiosulfaatin kulutus tippui vajaan kolmannekseen. Vaikka näiden lukujen suhteet vaikuttivatkin realistisilta, niin erotuksena saadut tulokset osoittivat tämän kokeen pääasiallisen tarkoituksen epäonnistuneen, eli laimentamattomalle näytteelle natriumtiosulfaatin kokonaiskulutukseksi saatiin pienempi arvo, kuin pelkkien hapettavien aineiden kulutukselle, eli näiden lukujen erotus oli täten negatiivinen. /7/

Tätä ilmiötä ei tutkittu tässä osiossa kuvailtua enempää, eli sen perimmäinen syy jäi selvittämättä, mutta tästä huolimatta – ja osaltaan sen johdostakin – tämä ilmiö on pyritty dokumentoimaan kattavasti tässä opinnäytetyössä. Lopuksi on syytä vielä käsitellä tämän ilmiön mahdollisia vaikutuksia muiden näytteiden tapauksessa, eli siirrosvetenä käytettiin aina lähtevää jätevettä, mikä saattoi vaikuttaa siirrostettujen näytteiden jodometrisesti määritettyihin happipitoisuuksiin. Siirrostetuissa näytteissä ei kuitenkaan huomattu mitään viitteitä tämän ilmiön läsnäolosta, mikä selittyy siirroksen pienuudella. Ei myöskään ole poissuljettua, että tämä ilmiö olisi ollut läsnä myös tulevassa jätevedessä, mutta jäänyt huomaamatta suuren laimennussuhteen johdosta.

3.6.3 Koesarja 8

Koesarja 8 oli glukoosi-glutamiinihapolla suoritettu BOD₇-määritys, josta manometrisellä menetelmällä saadut kuvaajat vaikuttivat oudoilta. Tämän todettiin johtuneen mahdollisesti vanhentuneista reagensseista, minkä johdosta koesarjan 8 tulokset hylättiin ja niiden käsittely rajoittuu täysin tähän osioon. Koesarjan 8 osalta huomioitava seikka on kuitenkin miten siinä kokeiltiin

määrittää glukoosi-glutamiinihappoliuoksen BOD_7 -arvo valmistamalla tämä liuos sekä tislattuun veteen että laimennusliuokseen. Tislattuun veteen valmistettujen kolmen rinnakkaisnäytteen BOD_7 -arvot olivat alle 10 mg/l, kun taas laimennusliuokseen valmistettujen neljän rinnakkaisnäytteen BOD_7 -arvot saavuttivat 200 mg/l. Tämän eron voidaan katsoa johtuneen suolaliuosten läsnäolosta, koska myös perinteisten menetelmien BOD_7 -arvot saavuttivat 200 mg/l koesarjassa 8, eli tämän glukoosi-glutamiinihappoliuoksen voidaan olettaa tarjonnan mikrobeille vielä runsaasti ravintoa vioistaan huolimatta.

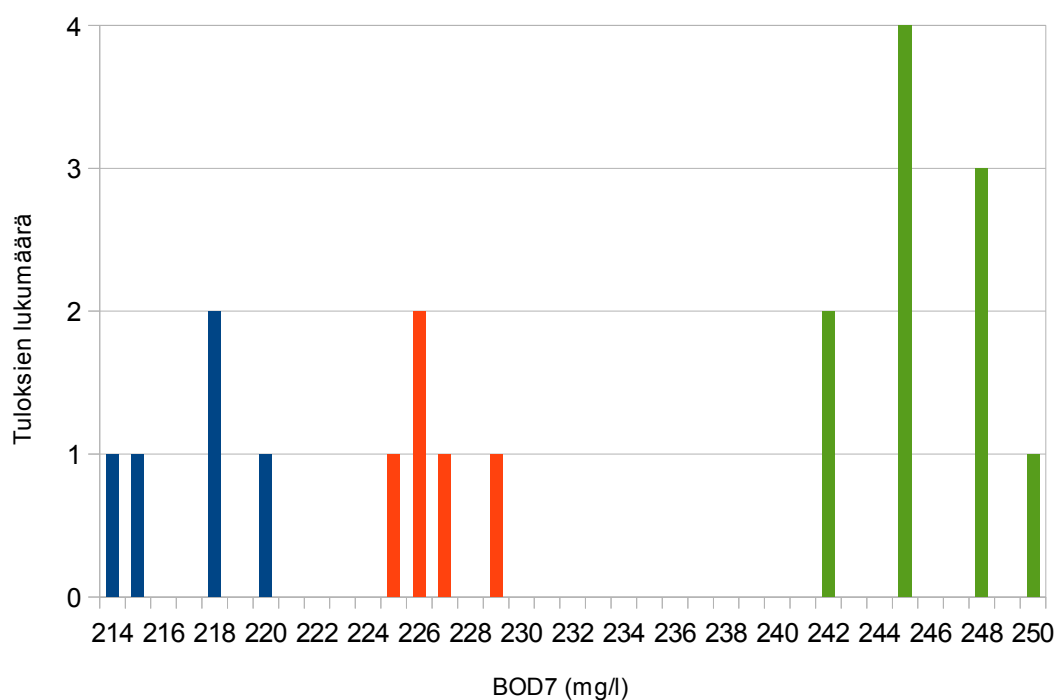
3.6.4 Mahdolliset kontaminaatiot

Koesarjojen lopussa manometrisien BOD-pullojen sisällä havaittiin hienoisia renkaita, jotka vastasivat 164 millilitran näytteiden nestepintaa, eli kyseessä oli todennäköisesti pullon sisäpintaan pinttynyt tulevan jäteveden pienaineksen. Koska tämän pienaineksen määrä oli vähäinen ja sen ravintoarvon voidaan olettaa alentuneen alkuperäisestä, niin tämän ilmiön ei katsota vaikuttaneen tulevalle jätevedellä suoritettuihin määrittäisiin, mitä manometrisen menetelmän hyvä sisäinen toistettavuus tukee. Tästä poiketen laimennusliuoksen tapauksessa käytetty näytekokoo oli 432 millilitraa, eli nestepinta oli huomattavasti korkeammalla ja tämä rengas jäi BOD_7 -määrittäksen ajaksi sen alapuolelle, minkä lisäksi laimennusliuoksen biokemiallinen hapenkulutus on alle sadasosan tulevaan jäteveeseen verrattuna. Laimennusliuokselle manometrisesti määritetyt BOD_7 -arvot olivat odotettua korkeampia, mikä teoriassa voisi johtua tässä kappaleessa kuvaillusta kontaminaatiosta, mutta tämän todentaminen olisi vaatinut käytännön kokeen suorittamista. Toisaalta eri koesarjojen yhteydessä laimennusliuokselle saadut BOD_7 -arvot eivät muodosta ajallisesti havainnoitavaa trendiä, mikä ei tue hypoteesiä pienaineksen kertymästä johtuvasta kontaminaatiosta. Joka tapauksessa on suositeltavaa tarkastaa säännöllisesti manometriset BOD-pullot mahdollisten pesun jälkeisten epäpuhtauksien varalta ja käyttää näiden poistoon suolahappoliuosta. /1/

4 TULOKSIEN TARKASTELU

4.1 Glukoosi-glutamiinihappo

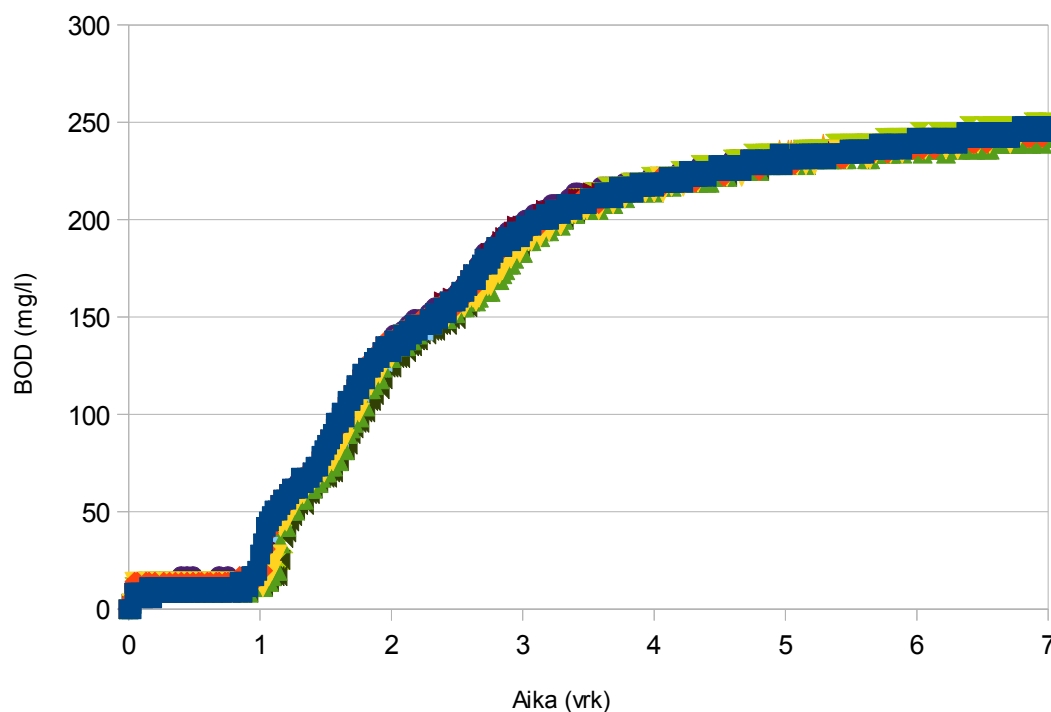
Standardin SFS-EN 1899-1 mukaan kokemusperäinen BOD7-arvo glukoosi-glutamiinihappoliuokselle on 225 ± 20 mg/l. Koesarjassa 11 määritettiin BOD7-arvo viidelle rinnakkaiselle näytteelle glukoosi-glutamiinihappoliuosta sekä jodometrisesti että käyttäen happianturia. Näiden määritysten tulokset on esitetty alta löytyvässä kuvassa ja niiden keskiarvot ovat 227 mg/l happianturilla ja 217 mg/l jodometrisesti.



Kuva 6. Glukoosi-glutamiinihappoliuokselle määritetyt BOD7-arvot jodometrisesti (sininen), happianturilla (punainen) ja manometrisesti (vihreä). (Koesarja 11 - 5.8.2014)

Kaikki perinteisten menetelmien tulokset sopivat hyvin standardissa SFS-EN 1899-1 annettujen rajojen sisälle, eli glukoosi-glutamiinihappomääritystä voidaan täten pitää onnistuneena perinteisten menetelmien osalta. Kuvan mukaisesti myös tuloksien toistettavuus on hyvä ja vaikka käytetyt kaksi perinteistä menetelmää eriytyvätkin omiksi ryhmikseen, niin ero ei ole tarpeeksi suuri ollakseen todellinen ongelma. Glukoosi-glutamiinihappomäärityksen onnistuminen viestii myös käytetyn siirroksen sopivuudesta, eli tässä tapauksessa Pättilta lähtevän jäteveden voidaan katsoa sopineen hyvin siirrosvedeksi, vaikka on toki olennaista huomioida miten kyseessä on vain yksittäinen kokoomanäyte. Koesarjassa 11 manometrisellä menetelmällä rinnakkaisnäytteitä oli 10 ja niiden tulokset esitettiin samassa kuvassa. Näiden manometrisen menetelmän BOD_7 -arvojen etäisyys vastaa manometrisen mittauslaitteiston resoluutiota, kun käytössä oleva mittausväli on 0–400 mg/l. /6/

Näiden kymmenen rinnakkaisnäytteen keskiarvo oli 246 mg/l ja standardissa SFS-EN 1899-1 glukoosi-glutamiinihappoliuokselle annettu ylempi raja-arvo oli 245 mg/l. Tästä poiketen WTW:n BOD Primer -asiakirja esittää glukoosi-glutamiinihappoliuokselle saatavaksi tulokseksi 225 ± 40 mg/l viitaten tähän samaiseen standardiin, eli tämän tavoitearvon perusteella koesarjaa 11 voitaisiin pitää onnistuneena myös manometrisen menetelmän osalta. Siirryttäessä tarkastelemaan toistettavuutta on hyväksi ottaa pylväsdiagrammin rinnalle kuvaaja, koska sen myötä on helpompi hahmottaa miten hyvä toistettavuus glukoosi-glutamiinihappoliuokselle saavutettiin manometrisellä menetelmällä. /1/

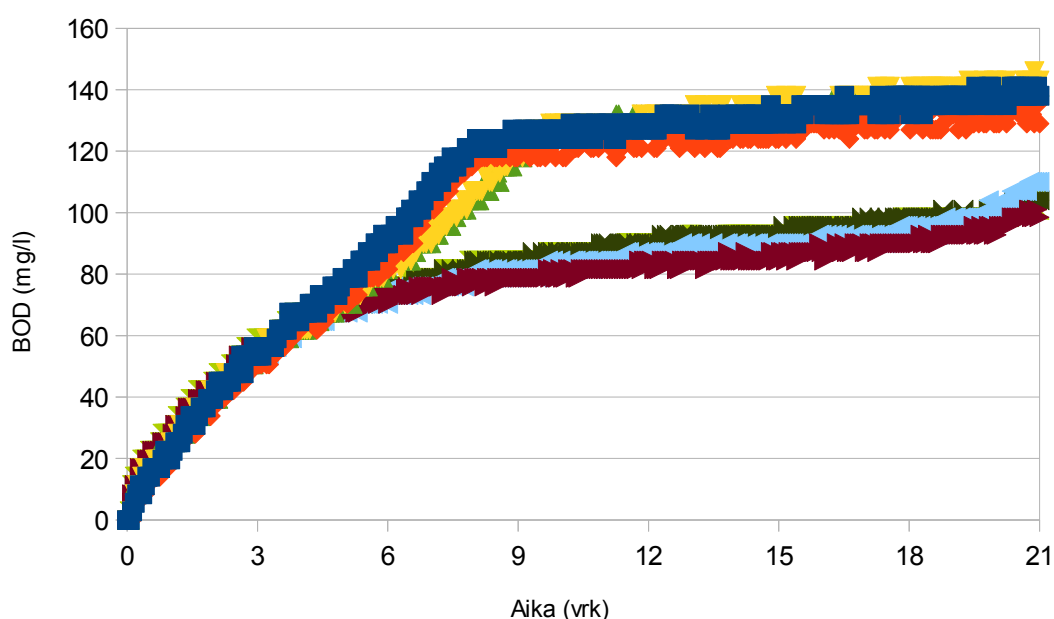


Kuva 7. Kymmenen rinnakkaisen glukoosi-glutamiinihappomäärityksen manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona. (Koesarja 11 – 5.8.2014)

Hyvä toistettavuus on olennainen kriteeri manometrisen menetelmän osalta, koska glukoosi-glutamiinihappoliuos toimii sen kalibrointimenetelmänä. Tässä tapauksessa pelkkä käyrän vilkaisu kertoo kalibroinnin onnistuneen, eli kymmenen rinnakkaisen näytteen BOD-käyrät ovat silmämääräisesti sulautuneet yhdeksi. Täten glukoosi-glutamiinihappoliuoksen hapenkulutusta mitanneiden kymmenen anturin voidaan todeta toimivan odotetun kaltaisesti.

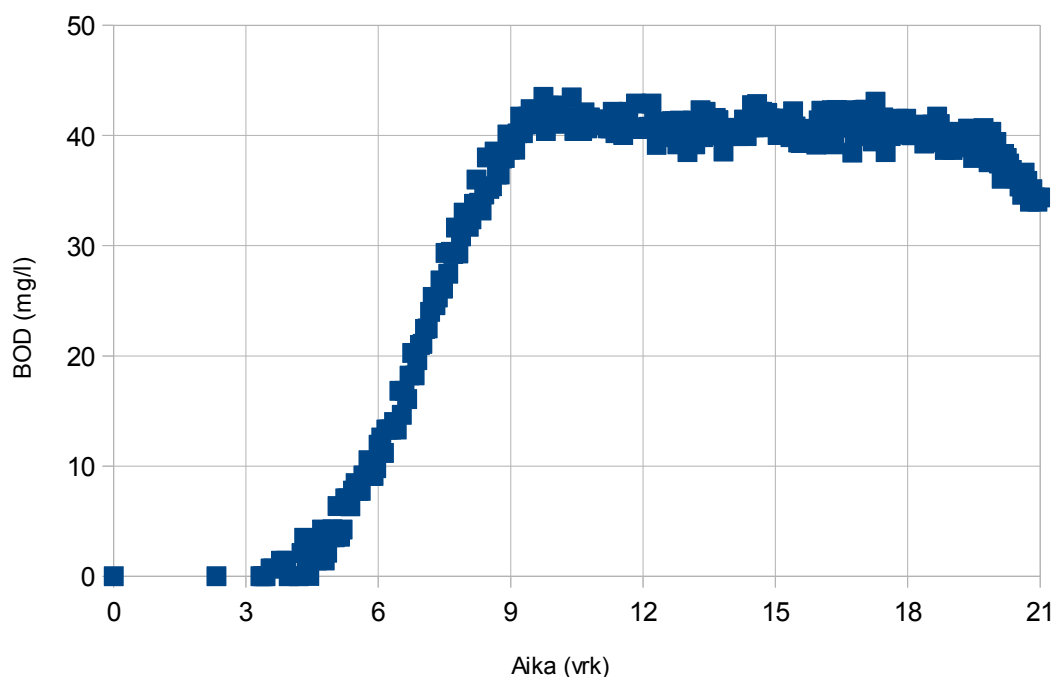
4.2 Nitrifikaatio

Koesarjassa 10 nitrifikaation vaikutusta tutkiva manometrinen määrittys kesti 21 vuorokautta ja sen tulokset on esitelty alta löytyvässä kuvassa, jossa nähdään käyrien eriytyminen kahdeksi joukoksi 5–6 vuorokauden kuluttua kokeen alkamisesta, mikä tunnistetaan nitrifikaatioprosessin aluksi.



Kuva 8. Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona kahdeksalle näytteelle, joista kaikki ovat kolmanneksen laimennettua tulevaa jätevettä, mutta näistä neljään ei ole lisätty nitrifikaation estäjää ja ne ovat eriytyneet kuvassa nähtäväksi ylemmäksi kuvaajajoukoksi. (Koesarja 10 – 10.7.2014)

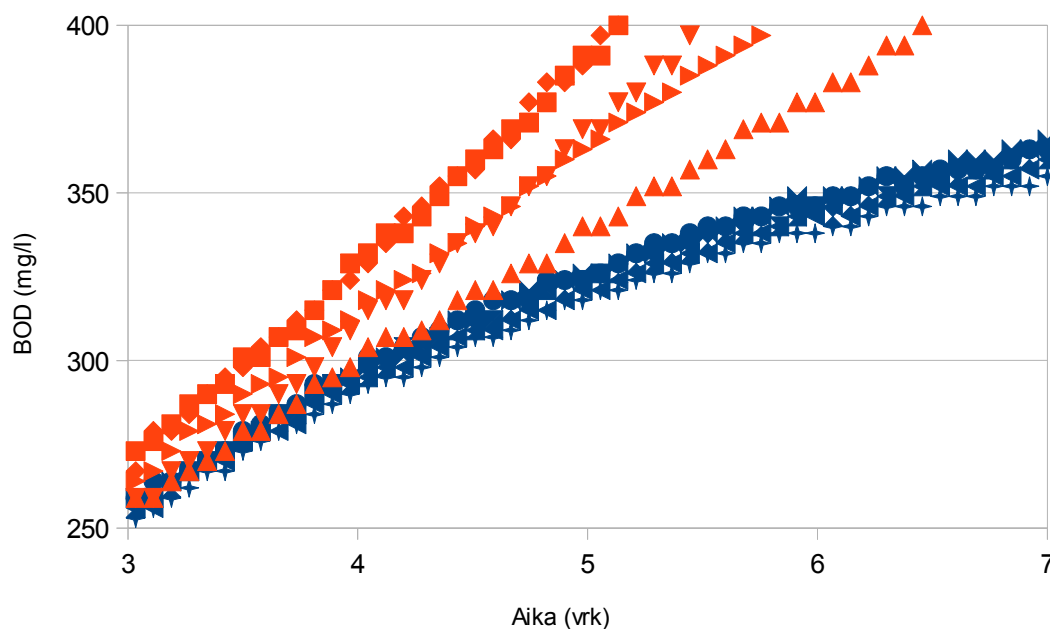
Laskemalla näille kahdelle kuvaajajoukolle keskiarvot voidaan todeta nitrifikaation tuottaman eron olleen 27 prosenttia (21 mg/l) 7 vuorokauden jälkeen, 44 prosenttia (40 mg/l) 14 vuorokauden jälkeen ja 33 prosenttia (34 mg/l) 21 vuorokauden jälkeen. Seuraavassa kuvassa näiden kahden kuvaajajoukon keskiarvojen erotus on esitetty graafisesti ja tämä kuvaaja toimii myöskin hyvänä esimerkkinä siitä, miten manometrinen mittauslaitteisto tarjoaa mahdollisuuden käsitellä ilmiötä tavalla, joka olisi erittäin haastavaa perinteisten menetelmien avulla.



Kuva 9. Tässä kuvaajassa esitetään nitrifikaatioprosessin vaikutus, eli kysyissä on kahden suorajoukon keskiarvojen erotus, minkä perustana toimineet molemmat suorajoukot kuvasivat kolmannekseen laimennetun tulevan jäteveden biokemiallista hapenkulutusta, mutta neljään näistä kahdeksasta näytteestä ei ollut lisätty nitrifikaation estäjää ja nämä neljä näytettä saavuttivat suuremmat BOD-arvot nitrifikaation johdosta. (Koesarja 10 – 10.7.2014)

Nitrifikaation esittäminen tässä muodossa helpottaa ilmiön tarkastelua ja tästä kuvaajasta pystytään havaitsemaan nitrifikaation alkamisajankohta selvästi kuvaa 8 selvemmin. Lisätarkastelu osoittaa nitrifikaatiosta johtuvan eron hapenkulutuksessa tasaantuvan 9–10 vuorokauden jälkeen, minkä jälkeen erotus jää 40 mg/l paikkeille 7–8 vuorokaudeksi, eli kuvan 8 mukaisesti käyräjoukkojen ero pysyy tänä ajanjaksona silmämääräisestikin samana. 19 vuorokauden jälkeen käyräjoukkojen välinen ero kavenee, mikä johtuu nitrifikaation estäjää sisältäneiden näytteiden kasvavasta hapenkulutuksesta. Koska tämä muutos rajoittuu nitrifikaation estäjää sisältäneisiin näytteisiin ja oletetusti valtaosa näytteen orgaanisesta aineksesta on jo hapetettu, niin tämä kasvu voitaisiin teoriassa selittää nitrifikaation estäjän ajan myötä heikentyneenä kykynä torjua nitrifikaatiota, mutta tämä on vain arvaus.

On syytä huomioida koesarjassa 10 olleen käytössä kolmannekseen laimennettu tuleva jätevesi, joka oli muista koesarjoista poiketen otettu suoraan virtaamasta, minkä johdosta koesarjan 10 tuloksia ei pidetä vertailukelpoisina muiden koesarjojen kanssa. Tämän koesarjan erityisasema ei kuitenkaan estä sen tuloksien käyttöä nitrifikaation tarkastelemiseen ilmiönä yleisesti. Tästä poiketen koesarja 9 käsitteli myös nitrifikaatiota, mutta se perustui tavanomaiseen kokoomanäytteeseen ja kattoi myös perinteisillä menetelmillä määritetyt BOD7-arvot. Tarkasteltaessa koesarjan 9 tuloksia nitrifikaation vaikutus seitsemän päivän hapenkulutuksessa oli happianturilla mitattuna 10% ja jodometrisesti 11%, sekä nitrifikaation vaikutuksen pystyy havaitsemaan jo vuorokausien 3 ja 4 välillä manometrisen menetelmän avulla. Nitrifikaatiosta johtuvaa suurempaa vaihtelua hapenkulutuksessa havainnollistaa seuraava koesarjan 9 manometrisistä tuloksista rajattu kuva.



Kuva 10. Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona kymmenelle tulevaa jätevettä sisältävälle näytteelle, joista viisi sinisellä merkittyä rinnakkaista näytettä sisältävät nitrifikaation estäjän ja viisi punaisella merkittyä rinnakkaista näytettä eivät sisällä nitrifikaation estäjää. (Koesarja 9 - 1.7.2014)

4.3 Tuleva ja lähtevä jätevesi

Alla olevaan taulukkoon on kerätty Pättin jätevedenpuhdistamolle tulevan ja sieltä lähtevän jäteveden BOD₇-arvoja yhdeksältä eri päivämäärältä. Jokaiselle näistä päivämääristä on saatu kaupungin ympäristölaboratorion määrittämä BOD₇-arvo, minkä lisäksi nämä päivämäärät vastaavat yhdeksän koesarjan aloituspäivämääriä, eli näille päivämäärille on määritetty tätä opinnätetyötä varten BOD₇-arvoja, joiden keskiarvot on merkitty tähän taulukkoon. Tässä taulukossa listatut BOD₇-arvot toimivat perustana manometrisen ja perinteisten menetelmien vertailulle tässä opinnäytetyössä ja seuraavilla sivuilla näitä BOD₇-arvoja onkin analysoitu syvemmin.

Taulukko 2. Tulevan ja lähtevän jäteveden BOD7-arvojen keskiarvoja.

| Koesarja | Aloituspäivämäärä (xx.xx.2014) | Tuleva jätevesi | | | | Lähtevä jätevesi | | | |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------|--------------|--------------|-----------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| | | Kaupungin ympäristölaboratorio | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen | Kaupungin ympäristölaboratorio | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen |
| KS01 | 08.04 | 250 | 204 | | 320 | 8,4 | 7,8 | | 9,4 |
| KS02 | 16.04 | 280 | 207 | 230 | 309 | 14 | 12,6 | 12,4 | 13,7 |
| KS03 | 28.04 | 260 | 196 | 194 | 297 | 2,8 | 2,8 | 2,4 | 3,7 |
| KS04 | 07.05 | 300 | 296 | 306 | | 9,2 | 7,5 | | 10,2 |
| KS05 | 15.05 | 270 | 274 | 309 | 379 | 4,8 | 4,3 | | 4,4 |
| KS06 | 27.05 | 260 | 274 | 271 | 347 | 12 | | | |
| KS07 | 04.06 | 270 | 265 | 255 | | 12 | | | |
| KS09 | 01.07 | 250 | 252 | 254 | 368 | 4,5 | | | |
| KS12 | 15.08 | 190 | 200 | 214 | 277 | 7,9 | | | |

Seuraavassa taulukossa näitä samaisia tuloksia on käsitelty vertailemalla tätä opinnäytetyötä varten suoritettujen määrityksien tuloksia kaupungin ympäristölaboratoriolta saatuihin arvoihin. Tämän vertailun perustana kaupungin ympäristölaboratorion osaamisen oletetaan olevan huomattavasti asiaan vastikään tutustunutta oppilasta parempi, minkä seurauksena tätä opinnäytetyötä varten

suoritettujen koesarjojen tulosten katsotaan olevan sitä parempia mitä lähempänä ne ovat kaupungin ympäristölaboratoriolta saatuja arvoja.

Käytännössä alla olevassa taulukossa on yksinkertaisesti jaettu tätä opinnäytetyötä varten määritettyjen BOD₇-määritysten tuloksien keskiarvot kaupungin ympäristölaboratoriolta saaduilla arvoilla ja tämän jakolaskun tulos on esitetty prosentuaalisesti. Tämän taulukon tarkastelun helpottamiseksi tulokset on väritetty sen perusteella miten lähellä ne ovat kaupungin ympäristölaboratoriolta saatuja arvoja, eli sataa prosenttia. Vihreällä merkittyjen tulosten suhdeluku on alle 10 %, keltaisten 10–24 %, oranssien 25–40 % ja punaisten yli 40 %.

Taulukko 3. Tulevan ja lähtevän jäteveden BOD₇-arvot suhteessa kaupungin ympäristölaboratoriolta saatuihin arvoihin.

| Koesarja | Aloituspäivämäärä (xx.xx.2014) | Tuleva jätevesi | | | Lähtevä jätevesi | | | |
|----------|-----------------------------------|-----------------|--------------|--------------|------------------|--------------|--------------|--|
| | | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen | |
| KS01 | 08.04 | 82 % | | 128 % | 93 % | | 112 % | |
| KS02 | 16.04 | 74 % | 82 % | 110 % | 90 % | 89 % | 98 % | |
| KS03 | 28.04 | 75 % | 75 % | 114 % | 100 % | 86 % | 132 % | |
| KS04 | 07.05 | 99 % | 102 % | | 82 % | | 111 % | |
| KS05 | 15.05 | 101 % | 114 % | 140 % | 90 % | | 92 % | |
| KS06 | 27.05 | 105 % | 104 % | 133 % | | | | |
| KS07 | 04.06 | 98 % | 94 % | | | | | |
| KS09 | 01.07 | 101 % | 102 % | 147 % | | | | |
| KS12 | 15.08 | 105 % | 113 % | 146 % | | | | |

Perinteisillä menetelmillä määritettyjä tulevan jäteveden vertailulukuja tarkasteltaessa huomataan niiden olevan kaupungin ympäristölaboratoriolta saatuja arvoja alhaisempia koesarjojen 1–3 osalta. Myöhempien kuuden koesarjan osalta taas tulevalle jätevedelle happianturilla saadut arvot olivat viiden prosentin sisällä kaupungin ympäristölaboratoriolta saaduista arvoista, eli näitä tuloksia

voidaan pitää erittäin hyvinä. Vastaavien koesarjojen jodometrisissä tuloksissa esiintyi suurempaa vaihtelua kaupungin ympäristölaboratoriolta saatuihin arvoihin verrattuna, mutta niiden tuloksia voidaan silti pitää hyvinä. Yksi ilmeisimpiä perusteluja ensimmäisten kolmen koesarjan tuloksien notkahdukselle on BOD_7 -määrityksiä tehneen oppilaan kokemattomuus, eli toistojen myötä kertyneen kokemuksen voidaan olettaa parantaneen myöhempien koesarjojen tuloksia. Joka tapauksessa tulevalle jätevedelle perinteisillä menetelmillä suoritettujen BOD_7 -määritysten voidaan katsoa onnistuneen taulukossa listattujen koesarjojen osalta.

Siirryttäessä lähtevän jäteveden perinteisillä menetelmillä määritettyihin BOD_7 -arvoihin huomataan kaikkien tuloksien jäävän välille 82–100 % vertailukohteen ollessa taas kaupungin ympäristölaboratoriolta saadut BOD_7 -arvot. Ensimmäisten kolmen koesarjan BOD_7 -arvoissa ei nähdä samanlaista eroa myöhempiin tuloksiin, kuin tulevan jäteveden tapauksessa, mutta lähtevälle jätevedelle on määritetty perinteisillä menetelmillä vain 2 tulosta koesarjan 3 jälkeen, mikä tekee vertailusta epäluotettavaa. Laimennussuhde on kuitenkin huomion arvoinen seikka näiden kolmen ensimmäisen koesarjan tuloksia tarkasteltaessa, eli perinteisillä menetelmillä lähtevää jätevettä laimennettiin enintään kolmasosaan, kun pienin käytössä ollut tulevan jäteveden laimennussuhde oli 1:50. Tämän johdosta määritysten tekijän ammattitaidolla on huomattavasti suurempi rooli tehtäessä BOD_7 -määrityksiä tulevalle jätevedelle perinteisillä menetelmillä, kuin lähtevälle jätevedelle. Joka tapauksessa perinteisien menetelmien osalta lähtevän jäteveden tuloksia voidaan pitää kohtalaisen hyvinä.

Seuraavassa taulukossa on toimittu muuten samalla tavalla edellisen taulukon kanssa, mutta tällä kertaa vertailukohteeksi on otettu manometrisen menetelmän tulokset, eli suhdeluvut kuvaavat manometrisellä menetelmällä saadun BOD_7 -arvon prosentuaalista suhdetta perinteisillä menetelmillä määritettyihin BOD_7 -arvoihin ja kaupungin ympäristölaboriolta saatuihin BOD_7 -arvoihin. Tässä taulukossa on käytetty samaa värikoodia edellisen vertailutaulukon kanssa, eli vihreällä merkittyjen tulosten suhdelukujen ero sataan prosenttiin on alle 10 %, keltaisten 10–24 %, oranssien 25–40 % ja punaisten yli 40 %.

Taulukko 4. Tulevan ja lähtevän jäteveden BOD_7 -arvot suhteessa manometrisellä menetelmällä saatuihin arvoihin.

| Koesarja | Aloituspäivämäärä (xx.xx.2014) | Tuleva jätevesi | | | Lähtevä jätevesi | | |
|----------|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------|--------------|-----------------------------------|-------------|--------------|
| | | Kaupungin ympäristölaboratorio | Happianturi | Jodometrinen | Kaupungin ympäristölaboratorio | Happianturi | Jodometrinen |
| KS01 | 08.04 | 128 % | 157 % | | 112 % | 121 % | |
| KS02 | 16.04 | 110 % | 149 % | 134 % | 98 % | 109 % | 110 % |
| KS03 | 28.04 | 114 % | 152 % | 153 % | 132 % | 132 % | 154 % |
| KS04 | 07.05 | | | | 111 % | 136 % | |
| KS05 | 15.05 | 140 % | 138 % | 123 % | 92 % | 102 % | |
| KS06 | 27.05 | 133 % | 127 % | 128 % | | | |
| KS09 | 01.07 | 147 % | 146 % | 145 % | | | |
| KS12 | 15.08 | 146 % | 139 % | 129 % | | | |

Taulukon värytyksestä on heti tunnistettavissa trendi, eli tulevalle jätevedelle on saatu huomattavan korkeita BOD_7 -arvoja manometrisellä menetelmällä, kun verrataan sekä perinteisiin menetelmiin että kaupungin ympäristölaboratorioon. Lähtevän jäteveden tapauksessa ero menetelmien välillä on selvästi maltillisempi, mutta keskimäärin manometrinen menetelmä antoi muita menetelmiä korkeampia BOD_7 -arvoja. Tämän osalta on tosin tärkeää ottaa huomioon tulosten kokoluokat, eli koesarjalle 3 lähtevälle manometrisellä menetelmällä saatu BOD_7 -arvo oli 2,4

mg/l, joten taulukossa punaisella merkitty 154 prosenttia korkeampi jodometrisesti määritetty BOD_7 -arvo oli itse asiassa vain 3,7 mg/l. Koesarjoissa 1 ja 4 taas todellinen ero manometrisellä menetelmällä ja kaupungin ympäristölaboratoriolta saadussa BOD_7 -arvoissa oli molemmissa tapauksissa 1 mg/l. Tulevan jäteveden osalta taas kaupungin ympäristölaboratoriolta saadut BOD_7 -arvot koesarjoille 1, 2, 3, 5, 6 ja 9 sijoittuivat välille 250–300 mg/l, eli jo kymmenen prosentin ero tuloksien suhdeluvussa realisoituu 25–30 mg/l erona BOD_7 -arvossa.

Johtopäätöksiä tekemisessä auttaa tulosten vielä ylimalkaisempi tarkastelu, jota varten edellisessä taulukossa käsitellyistä suhdeluvuista on laskettu seuraavaa taulukkoa varten keskiarvot. Kaikkien keskiarvojen ollessa yli 100 prosenttia suhdelukujen esitystapaa on muutettu, eli seuraavan taulukon suhdeluvut kuvaavat sitä paljonko suuremmat BOD_7 -arvot saavutettiin manometrisellä menetelmällä, kuin taulukossa listatuilla menetelmillä. Koska kaupungin ympäristölaboratoriolta saatuja BOD_7 -arvoja lukuunottamatta tässä taulukossa esitetyt suhdeluvut pohjautuvat lukuisiin tätä opinnäytetyötä varten suoritettujen BOD_7 -määritysten tuloksiin, niin tähän taulukkoon on laskettu normaalin keskiarvon lisäksi myös näytteiden lukumäärillä painotetut keskiarvot. Tästä esimerkkinä happianturin avulla määritetylle tulevalle jätevedelle perinteisten näytteiden lukumäärä oli 52 ja manometristen 34, eli molemmissa tapauksissa koesarjojen tuloksien keskiarvot on kerrottu näitä koesarjoja vastaavien näytteiden lukumäärillä.

Taulukko 5. Tämä taulukko kertoo miten paljon suurempia manometrisellä menetelmällä saadut BOD_7 -arvot olivat keskimäärin, mitä on tarkasteltu myös laskemalla painotetut keskiarvot näytteiden lukumäärien perusteella.

| Tyyppi | Tuleva jätevesi | | | Lähtevä jätevesi | |
|--|---------------------------------|-------------|--------------|---------------------------------|-------------|
| Menetelmä | Kaupungin ympäristö-laboratorio | Happianturi | Jodometrinen | Kaupungin ympäristö-laboratorio | Happianturi |
| Normaali keskiarvo | 31,1 % | 44,0 % | 35,3 % | 9,0 % | 20,0 % |
| Perinteisten rinnakkaisnäytteiden lukumäärillä painotettu keskiarvo | - | 43,9 % | 36,1 % | - | 18,6 % |
| Manometrisien rinnakkaisnäytteiden lukumäärillä painotettu keskiarvo | 31,1 % | 45,5 % | 36,5 % | 10,3 % | 20,6 % |

Tätä taulukkoa tarkasteltaessa painotuksista syntyvien erojen todetaan olevan enimmillään 1,5 prosenttia, eli suhdelukujen kokoluokat pysyvät käytännössä samoina. Täten on epätodennäköistä, että tarkempikaan matemaattinen tarkastelu muuttaisi tässä taulukossa esitettyjä suhdelukuja tarpeeksi kumotakseen tästä taulukosta tehtyjä johtopäätöksiä, kun oletukseksi otetaan vain kokoluokkien pysyminen samoina. Tämä väittämä tosin perustuu lähdearvojen muuttumattomuuteen ja on ensisijaisesti tehty tulevan jäteveden tuloksia silmällä pitäen. Tätä sivuten koesarjasta 1 ei ole tulevalle jätevedelle jodometrisesti määritettyä BOD_7 -arvoa, minkä vaikutus tulevan jäteveden keskiarvoon on 2,2%, eli tiputettaessa koesarja 1 pois happianturilla määritettyjen tulevien jätevesien keskiarvosta kavenisi ero jodometriseen menetelmään neljänneksellä.

Siirrettyessä näiden tulosten tarkasteluun voidaan todeta manometrisen menetelmän antavan huomattavasti perinteisiä menetelmiä suurempia BOD_7 -arvoja tulevaa jätevettä käsiteltäessä, eli ero on taulukon mukaisesti 44,0 % happianturilla ja 35,3 % jodometrisesti. Myös ero kaupungin ympäristö-

laboratoriolta saatuihin arvoihin on merkittävä, eli manometrisellä menetelmällä saadut BOD_7 -arvot olivat keskimäärin 31,1 % suurempia. Lähtevän jäteveden osalta ero on huomattavasti pienempi, eli manometrinen menetelmä antoi vain 9 % kaupungin ympäristölaboratoriota suuremman tuloksen, sekä happianturiin verrattaessa 20 prosentin eroa selittää osaltaan aiemmin käsitelty lähtevän jäteveden BOD_7 -arvojen pieni kokoluokka.

4.4 Laimentaminen

Laimennusta käsittelevien koesarjojen 6 ja 7 manometrisellä menetelmällä saadut BOD_7 -arvot on laskettu seuraavaan taulukkoon, jossa korjaamaton tulos on yksinkertaisesti manometrisellä mittauslaitteistolla saatu tulos, joka on kerrottu näytteen laimennussuhteella. Korjatun tuloksen laskemiseksi taas on käytetty alta löytyvää laskukaavaa, joka on johdettu standardissa SFS-EN 1899-1 biokemiallisen hapenkulutuksen laskemiseksi annetusta laskukaavasta.

$$BOD_n = [c_M - ((V_t - V_e)/V_t) * c_0] * (V_t/V_e)$$

jossa

c_M on manometrisellä mittauslaitteistolla n vuorokauden kuluttua saatu arvo laimennetun näytteen hapenkulutukselle, milligrammoina litraa kohti;

c_0 on laimennusliuoksen hapenkulutus samalta ajalta, milligrammoina litraa kohti;

V_e on näyteliuoksen valmistukseen otetun näytteen tilavuus, millilitroina;

V_t on näyteliuoksen kokonaistilavuus, millilitroina.

Koesarjalle 6 laimennusliuoksen hapenkulutus oli manometrisesti määritettynä 2 mg/l, joka on epäilyttävän korkea BOD_7 -arvo laimennusliuokselle, minkä johdosta sen rinnalle alta löytyvään taulukkoon on otettu perinteisten menetelmien

hapenkulutusta vastaava 0,5 mg/l. Näitä kahta BOD₇-arvoa laimennusliuokselle on käytetty myös koesarjan 7 tulosten korjaamiseen, koska tälle koesarjalle ei määritetty laimennusliuoksen hapenkulutusta manometrisesti. Sattumalta molempien koesarjojen aloituspäivien lähtevän jäteveden BOD₇-arvo on kaupungin ympäristölaboratorion mukaan 12 mg/l, mikä periaatteessa voisi parantaa näiden kahden koesarjan vertautuvuutta toisiinsa. On kuitenkin välttämätöntä kohdella tämän taulukon korjattuja BOD₇-arvoja ainoastaan suuntaa antavina, eli niitä voidaan käyttää pyrkiessä hahmottamaan minkälainen vaikutus laimennussuhteella voisi olla laimennusliuoksen vuoksi.

Taulukko 6. Koesarjojen 6 ja 7 manometrisesti mitatut tulokset, joista laimennettujen näytteiden BOD₇-arvot (mg/l) on pyritty korjaamaan sekä yksinkertaisesti laimennussuhteella kertomalla (korjaamaton) että kompensoimalla sulkuihin merkityllä laimennusliuoksen hapenkulutuksella (korjattu)

| Koesarja | Aloituspäivämäärä (xx.xx.2014) | Laimen- tamaton | Laimennussuhde 1:10 | | | Laimennussuhde 1:25 | | | Laimennussuhde 1:50 | | |
|----------|-----------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | Mittaustulos | Korjaamaton | Korjattu (0.5 mg/l) | Korjattu (2.0 mg/l) | Korjaamaton | Korjattu (0.5 mg/l) | Korjattu (2.0 mg/l) | Korjaamaton | Korjattu (0.5 mg/l) | Korjattu (2.0 mg/l) |
| KS06 | 27.05 | 347 | 366 | 362 | 348 | 375 | 363 | 327 | 370 | 346 | 272 |
| KS07 | 04.06 | 446 | 431 | 427 | 413 | | | | 555 | 531 | 457 |

Koesarjan 6 tulokset ovat korjaamattomina ja 0,5 mg/l hapenkulutuksella korjattuina kauttaaltaan hyviä, eli ero laimentamattomaan tulevaan jäteveeseen pysyy alle kymmenessä prosentissa. Korjaamattomien tulosten voidaan myös nähdä olevan hieman laimentamatonta näytettä suurempia, mikä todennäköisesti johtuu laimennusliuoksen hapenkulutuksesta. Koesarjan 6 osalta ei siis nähdä suurta eroavuutta tuloksissa, kun näytettä laimennetaan manometristä menetelmää varten.

Koesarjan 7 tulosten osalta täytyy huomioida laimentamattoman tulevan jäteveden yli 400 mg/l yltävä tulos, eli käytetyllä näytekoolla manometrisen mittaus-

laitteiston mittausrajat ovat 0–400 mg/l ja normaalisti näin suuri tulos olisikin sivuutettu tulosten tarkastelujen osalta. Tässä tapauksessa vertailun laimennettuihin näytteisiin kuitenkin katsotaan oikeuttavan tämän tuloksen mukaan ottamisen, eli sen eroavuuden tarkastelua laimennettujen näytteiden kanssa pidetään mielenkiintoisena. Valitettavasti kymmenykseen laimennettu näyte antaa hieman laimentamatonta näytettä pienemmän tuloksen, mutta laimennussuhteen 1:50 näyte taas antaa selvästi laimentamatonta näytettä suuremman tuloksen, mistä johtopäätösten vetäminen on hankalaa.

4.5 Suodattaminen

Koesarjan 12 tavoitteena oli selvittää minkälainen vaikutus tulevan jäteveden suodattamisella on manometrisen ja perinteisten menetelmien välillä. Syy tähän oli aiemmissa koesarjoissa havaittu ero näillä eri menetelmillä saaduissa BOD-arvoissa, eli manometrisen menetelmän tulokset olivat selvästi korkeampia. Peruste suodatuksen kokeilemiseen tuli kunnallisesta jätevedestä löytyvällä merkittävällä kiintoaineksen määrällä, jonka arveltiin potentiaalisesti edistävän hapenkulutusta käytettäessä manometristä menetelmää. Alla olevaan taulukkoon on listattu koesarjan 12 tuloksien keskiarvot ja paljonko suurempi suodattamattoman näytteen BOD₇-arvo oli suodatettuun verrattuna.

Taulukko 7. Pättin jätevedenpuhdistamolle tulevalle jätevedelle lasketut keskiarvot suodatus yms (Koesarja 12 - 15.8.2014)

| Menetelmä | Pättin jätevedenpuhdistamolle tulevan jäteveden BOD ₇ (mg/l) | | Suodattamaton/suodatettu |
|--------------|---|------------|--------------------------|
| | Suodattamaton | Suodatettu | |
| Happianturi | 200 | 132 | 152% |
| Jodometrinen | 214 | 133 | 161% |
| Manometrinen | 277 | 185 | 150% |

Näiden tulosten mukaan manometrinen menetelmä ei käyttäydy poikkeavasti perinteisiin menetelmiin verrattuna riippuen näytteessä esiintyvän pienaineksen määrästä, eli suodatushypoteesin voidaan katsoa olevan perusteeeton.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tätä opinnäytetyötä varten suoritettujen koesarjojen tuloksien perusteella voidaan todeta manometrisen menetelmän sisäisen tarkkuuden olevan hyvä, eli koesarjassa 11 glukoosi-glutamiinihappoliuoksen kymmenen rinnakkaisen näytteen tuloksien ero oli enimmillään 3,3 prosenttia. Glukoosi-glutamiinihappoliuos toimi myös kalibrointimenetelmänä ja sille saatu BOD_7 -arvo oli sekä manometrisen että perinteisten menetelmien osalta hyväksyttävä. Määritettäessä BOD_7 -arvoja tulevalle jätevedelle perinteisillä menetelmillä yli puolet tuloksista olivat alle viiden prosentin sisällä kaupungin ympäristölaboratoriolta saaduista vertailuarvoista, sekä ero näissä tuloksissa oli selvästi suurinta ensimmäisissä koesarjoissa, minkä johdosta perinteisillä menetelmillä suoritettua BOD_7 -arvon määrittämistä pidetään onnistuneena.

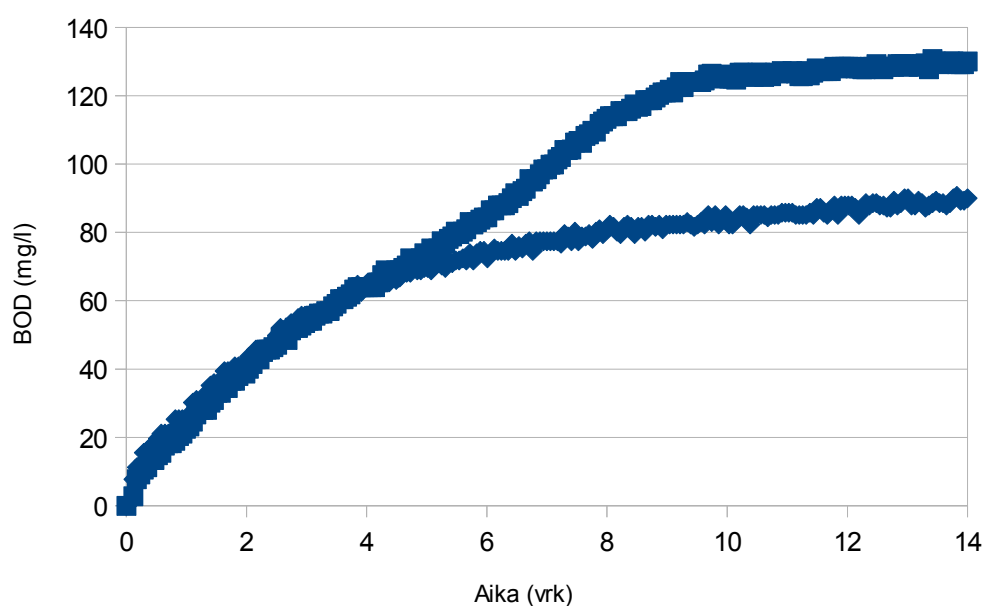
Vertailu manometrisen ja perinteisten menetelmien välillä osoittautui kuitenkin ongelmalliseksi, koska Pättin jätevedenpuhdistamolle tulevan jäteveden tapauksessa manometrisellä menetelmällä määritetyt BOD_7 -arvot olivat selvästi perinteisillä menetelmillä saavutettuja BOD_7 -arvoja suurempia. Tämä ero oli happianturilla mitattaessa keskimäärin 44 % ja jodometrisesti 35,3 %. Muiden näytetyyppien osalta ero oli kuitenkin maltillisempaa ja glukoosi-glutamiinihappoliuoksen kohdalla ero manometrisen ja perinteisten menetelmien tulosten välillä oli 10,8 %. Tätä menetelmäkohtaista eroa tulevassa jätevedessä tarkasteltiin koesarjassa 12 pienaineksen osalta, mutta pienaineksen määrän ei todettu vaikuttaneen tähän eroon. Koesarja 12 oli myös viimeinen tätä opinnäytetyötä varten tehty määrittäminen, eli manometrisen ja perinteisten menetelmien vertautuvuuden voidaan vain katsoa tulleen kyseenalaistetuksi käsiteltäessä Pättin jätevedenpuhdistamolle tulevaa jätevettä.

Manometrisellä menetelmällä todettiin olevan kuitenkin myös selviä etuja perinteisiin menetelmiin verrattuna. Yksi ilmeinen etu on suurempi mittausväli, eli manometristä menetelmää varten näytteitä ei ole tarvetta laimentaa, vaan

mittausväli määräytyy pelkästään näytteen tilavuuden mukaan ja suurin käytettävissä oleva mittausväli on 0–4000 mg/l. Vastaavasti perinteisiä menetelmiä varten laimennus on usein välttämätöntä ja jos näytteen hapenkulutusta ei pystytä ennakoimaan tarkasti, niin samasta näytteestä täytyy tehdä myös useita laimennoksia eri laimennussuhteilla. Toinen manometrisen menetelmän selvä etu on mittausten automatisointi, eli käyttäjältä ei kulu aikaa mittausten suorittamiseen. Lisäksi tässä opinnäytetyössä käsitelty manometrinen mittauslaitteisto ei periaatteessa vaadi edes laboratorioympäristöä, koska näytteet voidaan annostella ylivuotopulloilla ja nitrifikaation estäjä lisätä tippapullosta. Näiden seikkojen johdosta manometrinen menetelmä on huomattavasti perinteisiä menetelmiä nopeampi käynnistää, sekä kauttaaltaan helppohoitoisempi. /1/

Manometrisen menetelmän selvästi suurin etu perinteisiin menetelmiin verrattuna on kuitenkin sen suoma mahdollisuus tehdä mittauksia vapaasti, eli tätä opinnäytetyötä varten tehdyissä manometrisissä BOD₇-määrittelyissä anturi teki mittauksia automaattisesti 28 minuutin välein ja seitsemälle vuorokaudelle mittaustuloksia kertyi täten 360 kappaletta per näyte, sekä jokaista mittaustulosta voidaan käsitellä BOD-arvona. Perinteisellä menetelmällä mittaustuloksia taas saadaan yhdestä näytteestä kaksi ja näistä muodostetaan yksi BOD-arvo, eli manometrisen menetelmän kanssa yhtä kattava näytteen hapenkulutuksen tarkastelu perinteisillä menetelmillä olisi erittäin työlästä ja käytännössä jopa mahdotonta. Tietty kun ollaan kiinnostuneita pelkästään lopullisesta arvosta ei manometrinen menetelmä tarjoa mittaustiheydensä puolesta mainittavaa hyötyä normaalisti, mutta manometrinen menetelmä loistaakin juuri hapenkulutuksen ajan funktiona ollessa tarkastelun kohteena. Hyvänä esimerkkinä tästä toimii nitrifikaatio, jota tässä opinnäytetyössä käsiteltiin koesarjoissa 9 ja 10. Perinteisillä menetelmillä nitrifikaation tarkastelu rajoittuu päätepisteisiin, eli koesarjassa 9 pystyttiin perinteisten menetelmien tulosten osalta toteamaan vain paljonko suurempi BOD₇-arvo saavutettiin ilman nitrifikaation estäjää. Manometrisellä menetelmällä taas pystyttiin muodostamaan kaikkien näytteiden tuloksista kuvaajat, joita vertailemalla oli mahdollista määrittää minä ajanhetkenä

kuvaajajoukot erkanevat toisistaan ja miten eri näytteet ylipäänsä käyttäytyvät näiden seitsemän vuorokauden aikana. Tätä manometrisen menetelmän sopivuutta ilmiöiden tutkimiseen havainnollistaa hyvin seuraava koesarjan 10 manometrisistä tuloksista johdettu kuva, jossa esitetään nitrifikaatiosta johtuva muutos hapenkulutuksessa ajan funktiona.



Kuva 11. Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona kahdelle neljän rinnakkaisen näytteen keskiarvoista muodostetulle kuvaajalle, joiden perustana olleet kahdeksan näytettä olivat kolmannekseseen laimennettua Pättin jätevedenpuhdistamolle tulevaa jätevettä, mutta ylemmän kuvaajan keskiarvoillaan muodostaviin neljään näytteeseen ei ollut lisätty nitrifikaation estäjää, kun taas alemman kuvaajan keskiarvoillaan muodostaviin neljään näytteeseen oli lisätty tavanomainen määrä nitrifikaation estäjää, eli suorien välinen ero on tunnistettavissa nitrifikaatioksi. (Koesarja 10 – 10.7.2014)

LÄHTEET

- /1/ BOD Primer. Determination of Biochemical Oxygen Demand (BOD). WTW. Toimitettu Oxitop-mittauslaitteiston mukana.
- /2/ Sawyer, C. N., McCarty, P. L. & Parkin, G. F. 1994. Chemistry for Environmental Engineering. 4. painos. New York. McGraw-Hill, Inc.
- /3/ Roppola, K., Kuokkanen, T., Rämö, J., Prokkola, H. & Heiska, E. 2007. Comparison Study of Different BOD Tests in the Determination of BOD₇ Evaluated in a Model Domestic Sewage. Journal of Automated Methods and Management in Chemistry. Volume 2007, Article ID 39761, 4 sivua. Hindawi Publishing Corporation.
- /4/ Roppola, K., Kuokkanen, T., Nurmesniemi, H., Rämö, J., Pöykiö, R. & Prokkola, H. 2006. Comparison Study of Manometric Respirometric Test and Common Chemical Methods in the Determination of BOD₇ in Pulp and Paper Mill's Wastewaters. Journal of Automated Methods and Management in Chemistry. Volume 6, Article ID 903834, Sivut 1-5. Hindawi Publishing Corporation.
- /5/ Oxitop® Control OC 100. Käyttöohje. 2012. Saksa. WTW GmbH, Weilheim.
- /6/ SFS-EN 1899-1. Veden laatu. Biokemiallisen hapenkulutuksen (BOD_n) määrittäminen vuorokauden kuluttua. Osa 1: Laimennus- ja siirrosmenetelmä. Alkylitiourealisäys. Vahvistettu 28.9.1998. Eurooppalainen Standardi. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.
- /7/ SFS-EN 25813. Veden laatu. Liuenneen hapen määrittäminen. Jodometrinen menetelmä. Vahvistettu 31.5.1993. Eurooppalainen Standardi. Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.
- /8/ Laukkanen, T., Hartikainen, T., Kostia, S. & Rautio, M. 2003. Ympäristönsuojelun Biotekniikka. Kokeilupainos. Mikkelin Ammattikorkeakoulu.

Koesarjojen tuloksien keskiarvot taulukoituna

| Koesarja | Aloituspäivämäärä (xx.xx.2014) | Määrittelyksen kesto (vrk) | Päätin jätevedenpuhdistamolta lähtevä jätevesi | | | | Päätin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi | | | | | | | | Tuleva jätevesi ilman nitrifikaation estäjää | | | | Glukoosi- glutamiinihappoliuos | | | Tuleva jätevesi (suodatettu) | | |
|----------|--------------------------------|----------------------------|--|-------------|--------------|--------------|---|-------------|--------------|--------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---|--------------|--------------|--------------------|-----------------------------------|--------------|--------------|---------------------------------|--------------|--------------|
| | | | Kaupungin ympäristölaboratorio | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen | Kaupungin ympäristölaboratorio | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen | Manometrinen (1:3) | Manometrinen (1:10) | Manometrinen (1:25) | Manometrinen (1:50) | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen | Manometrinen (1:3) | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen |
| KS01 | 08.04 | 7 | 8,4 | 7,8 | | 9,4 | 250 | 204 | | 320 | | | | | | | | | | | | | | |
| KS02 | 16.04 | 7 | 14 | 12,6 | 12,4 | 13,7 | 280 | 207 | 230 | 309 | | | | | | | | | | | | | | |
| KS03 | 28.04 | 7 | 2,8 | 2,8 | 2,4 | 3,7 | 260 | 196 | 194 | 297 | | | | | | | | | | | | | | |
| KS04 | 07.05 | 7 | 9,2 | 7,5 | | 10,2 | 300 | 296 | 306 | 465 | | | | | | | | | | | | | | |
| KS05 | 15.05 | 7 | 4,8 | 4,3 | | 4,4 | 270 | 274 | 309 | 379 | | | | | | | | | | | | | | |
| KS06 | 27.05 | 7 | 12 | | | | 260 | 274 | 271 | 347 | | 36,6 | 15 | 7,4 | | | | | | | | | | |
| KS07 | 04.06 | 7 | 12 | | | | 270 | 265 | 255 | 446 | | 43,1 | | 11,1 | | | | | | | | | | |
| KS09 | 01.07 | 7 | 4,5 | | | | 250 | 252 | 254 | 368 | | | | | 277 | 283 | 506 | | | | | | | |
| KS10 | 10.07 | 7 | | | | | | | | | 77 | | | | | | | 99 | | | | | | |
| | | 14 | | | | | | | | | 90 | | | | | | | 130 | | | | | | |
| | | 21 | | | | | | | | | 103 | | | | | | | 138 | | | | | | |
| KS11 | 05.08 | 7 | 38 | | | | 140 | | | | | | | | | | | 227 | 217 | 246 | | | | |
| KS12 | 15.08 | 7 | 7,9 | | | | 190 | 200 | 214 | 277 | | | | | | | | | | | 132 | 133 | 185 | |

Koesarjojen 1-5 tulokset taulukoituna

| Koesarja | Päivämäärä | Pättin jätevedenpuhdistamolta lähtevän jäteveden BOD7 (mg/l) | | | Pättin jätevedenpuhdistamolle tulevan jäteveden BOD7 (mg/l) | | |
|------------|----------------|---|--------------|--------------|--|--------------|--------------|
| | | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen |
| Koesarja 1 | 8.4–15.4.2014 | 8,1 | | 9,3 | 243 | | 315 |
| | | 8 | | 9,3 | 230 | | 301 |
| | | 7,88 | | 9,5 | 245 | | 329 |
| | | 7,75 | | 9 | 188 | | 355 |
| | | 7,66 | | 9,8 | 193 | | 279 |
| | | 7,51 | | 9,5 | 177 | | 338 |
| | | | | | 179 | | |
| | | | | | 184 | | |
| | | | | | 195 | | |
| | | | | | | | |
| Koesarja 2 | 16.4–23.4.2014 | 12,13 | 12,72 | 13,5 | 232 | 245 | 295 |
| | | 12,28 | 12,3 | 13,8 | 211 | 226 | 307 |
| | | 12,31 | 12,56 | 13,5 | 207 | 219 | 318 |
| | | 12,67 | 12,04 | 13,8 | 205 | | 315 |
| | | 13,35 | | | 208 | | |
| | | 12,65 | | | 176 | | |
| | | 12,71 | | | | | |
| | | 12,61 | | | | | |
| | | | | | | | |
| Koesarja 3 | 28.4–5.5.2014 | 2,72 | 2,52 | 3,9 | 202 | 204 | 287 |
| | | 2,74 | 2,82 | 3,6 | 191 | 197 | 293 |
| | | 2,76 | 2,39 | 3,9 | 187 | 188 | 290 |
| | | 2,72 | 2,02 | 3,6 | 204 | 189 | 301 |
| | | 2,66 | 1,78 | 3,4 | 199 | 192 | 307 |
| | | 2,45 | 2,63 | | 190 | | 301 |
| | | 2,66 | | | 192 | | |
| | | 3,38 | | | 201 | | |
| | | | | | | | |
| Koesarja 4 | 7.5–14.5.2014 | 8,01 | | 10,7 | 300 | 306 | 433 |
| | | 7,69 | | 9,3 | 302 | 311 | 467 |
| | | 7,81 | | 10,4 | 292 | 302 | 484 |
| | | 7,09 | | 10,4 | 288 | | 475 |
| | | 7,18 | | | | | |
| | | 7 | | | | | |
| | | | | | | | |
| Koesarja 5 | 15.5–22.5.2014 | 4,42 | | 4,8 | 274 | 309 | 371 |
| | | 4,51 | | 3,6 | 273 | 314 | 374 |
| | | 4,65 | | 4,2 | 272 | 305 | 388 |
| | | 4,17 | | 5,1 | 261 | | 371 |
| | | 4,05 | | | 279 | | 391 |
| | | 4,31 | | | 266 | | |
| | | 3,99 | | | 277 | | |
| | | 4,02 | | | 289 | | |
| | | 4,41 | | | | | |
| | | | | | | | |

Koesarjojen 6 ja 7 tulokset taulukoituna

| Koesarja | Päivämäärä | Pättin jätevedenpuhdistamolle tulevan jäteveden BOD7 (mg/l) | | | | | |
|------------|---------------|---|--------------|--------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| | | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen | Manometrinen (1:10) | Manometrinen (1:25) | Manometrinen (1:50) |
| Koesarja 6 | 27.5-3.6.2014 | 236 | 240 | 352 | 36,6 | 14,3 | 7 |
| | | 291 | 286 | 340 | 36,6 | 15,7 | 7,9 |
| | | 292 | 292 | 349 | | | 7,3 |
| | | 276 | 277 | | | | |
| | | 264 | 256 | | | | |
| | | 261 | 272 | | | | |
| | | 279 | | | | | |
| | | 273 | | | | | |
| | | 296 | | | | | |
| | | | | | | | |
| Koesarja 7 | 4.6-11.6.2014 | 270 | 261 | 459 | 45 | | 12,1 |
| | | 272 | 264 | 408 | 39,4 | | 10,1 |
| | | 252 | 244 | 470 | 45 | | 11,2 |
| | | | 250 | | | | |
| | | | | | | | |

Koesarjojen 9 ja 10 tulokset taulukoituna

| Koesarja | Päivämäärä | Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi | | | | Tuleva jätevesi ilman nitrifikaation estäjää | | | |
|-------------|----------------|---|--------------|--------------|--------------------|--|--------------|--------------|--------------------|
| | | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen | Manometrinen (1:3) | Happianturi | Jodometrinen | Manometrinen | Manometrinen (1:3) |
| Koesarja 9 | 1.7-9.7.2014 | 258 | 246 | 366 | | 277 | 285 | 512 | |
| | | 258 | 249 | 371 | | 278 | 275 | 518 | |
| | | 263 | 238 | 369 | | 275 | 289 | 509 | |
| | | 250 | 266 | 369 | | | | 484 | |
| | | 248 | 271 | 363 | | | | 509 | |
| | | 236 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | |
| Koesarja 10 | 10.7-17.8.2014 | | | | 76 | | | | 110 |
| | | | | | 76 | | | | 104 |
| | | | | | 78,8 | | | | 90 |
| | | | | | 78,8 | | | | 90 |
| | | | | | | | | | |
| | 10.7-24.8.2014 | | | | 84,4 | | | | 132 |
| | | | | | 90 | | | | 127 |
| | | | | | 92,8 | | | | 129 |
| | | | | | 92,8 | | | | 132 |
| | | | | | | | | | |
| | 10.7-31.8.2014 | | | | 98,5 | | | | 138 |
| | | | | | 110 | | | | 129 |
| | | | | | 104 | | | | 143 |
| | | | | | 101 | | | | 141 |
| | | | | | | | | | |

Koesarjojen 11 ja 12 tulokset taulukoituna

[illegible]

Koesarja 1 – BOD7-arvojen määrittäminen 8.4.2014 otetuille näytteille

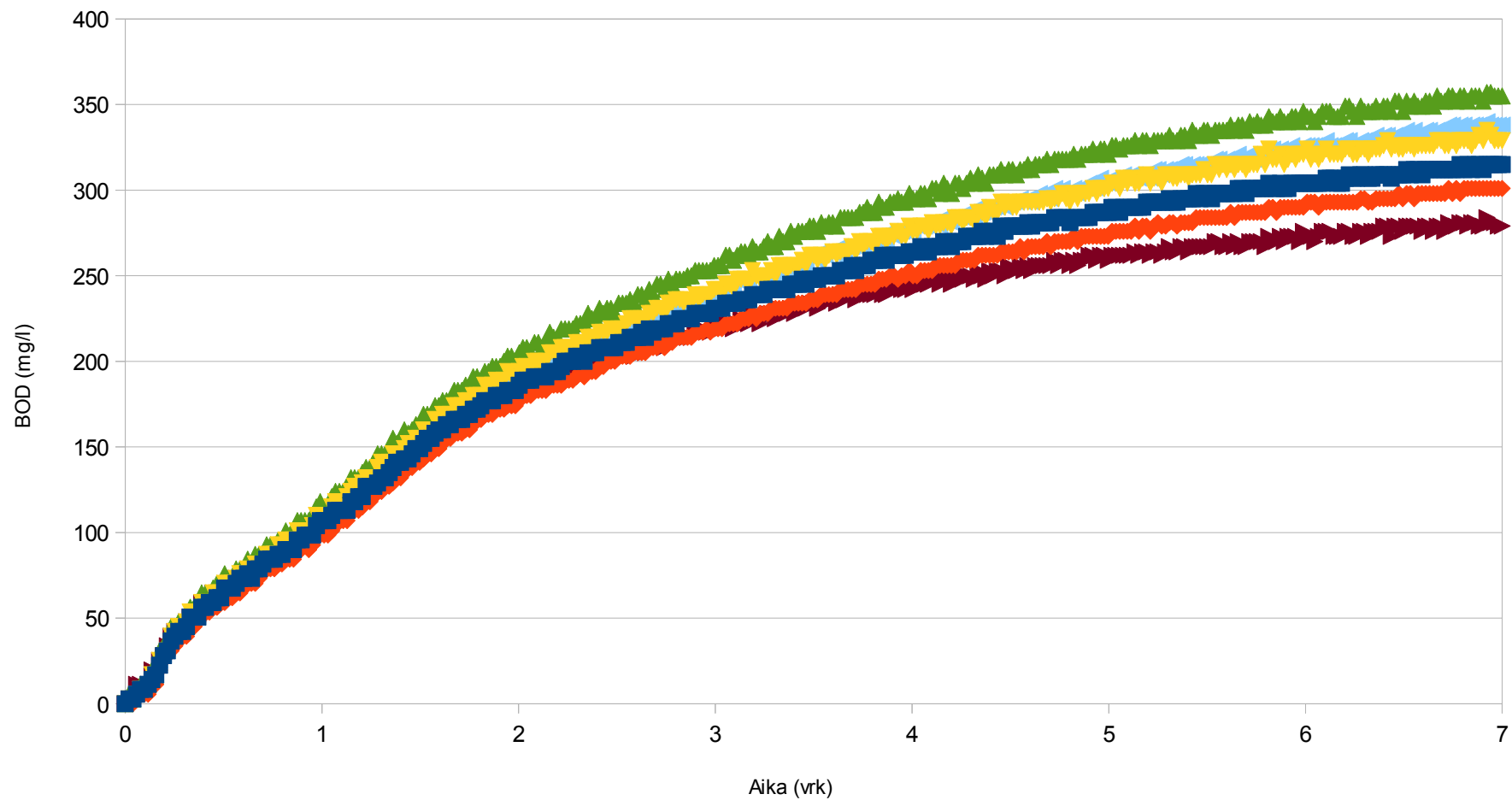
| Koodi | Tyyppi | Laimennussuhde | Happipitoisuus happianturilla (mg/l) | | BOD7 happianturilla (mg/l) | |
|-----------|----------------|----------------|---|------|----------------------------|-------------|
| | | | 8.4 | 15.4 | korjattu | korjaamaton |
| KS01-L2a | lähtevä | 1:2 | 8,98 | 4,76 | 8,10 | 8,44 |
| KS01-L2b | lähtevä | 1:2 | 8,98 | 4,81 | 8,00 | 8,34 |
| KS01-L2c | lähtevä | 1:2 | 8,97 | 4,86 | 7,88 | 8,22 |
| KS01-L3a | lähtevä | 1:3 | 8,90 | 6,09 | 7,75 | 8,43 |
| KS01-L3b | lähtevä | 1:3 | 8,89 | 6,11 | 7,66 | 8,34 |
| KS01-L3c | lähtevä | 1:3 | 8,89 | 6,16 | 7,51 | 8,19 |
| KS01-T50a | tuleva | 1:50 | 8,70 | 3,51 | 243 | 260 |
| KS01-T50b | tuleva | 1:50 | 8,70 | 3,77 | 230 | 247 |
| KS01-T50c | tuleva | 1:50 | 8,69 | 3,46 | 245 | 262 |
| KS01-T70a | tuleva | 1:70 | 8,69 | 5,67 | 188 | 211 |
| KS01-T70b | tuleva | 1:70 | 8,69 | 5,60 | 193 | 216 |
| KS01-T70c | tuleva | 1:70 | 8,70 | 5,83 | 177 | 201 |
| KS01-T90a | tuleva | 1:90 | 8,70 | 6,37 | 179 | 210 |
| KS01-T90b | tuleva | 1:90 | 8,70 | 6,32 | 184 | 214 |
| KS01-T90c | tuleva | 1:90 | 8,69 | 6,19 | 195 | 225 |
| KS01-N1 | laimennusliuos | - | 8,86 | 8,60 | | 0,26 |
| KS01-N2 | laimennusliuos | - | 8,85 | 8,61 | | 0,24 |
| KS01-N3 | laimennusliuos | - | 8,86 | 8,30 | | 0,56 |
| KS01-N4 | laimennusliuos | - | 8,82 | 8,48 | | 0,34 |
| KS01-N5 | laimennusliuos | - | 8,81 | 8,46 | | 0,35 |
| KS01-N6 | laimennusliuos | - | 8,82 | 8,52 | | 0,30 |

laimennusliuosten BOD7-arvojen keskiarvo happianturilla 0,34

kaupungin ympäristölaboratoriolta saadut BOD7-arvot tälle päivämäärälle ovat 250 tulevalle ja 8,4 lähtevälle

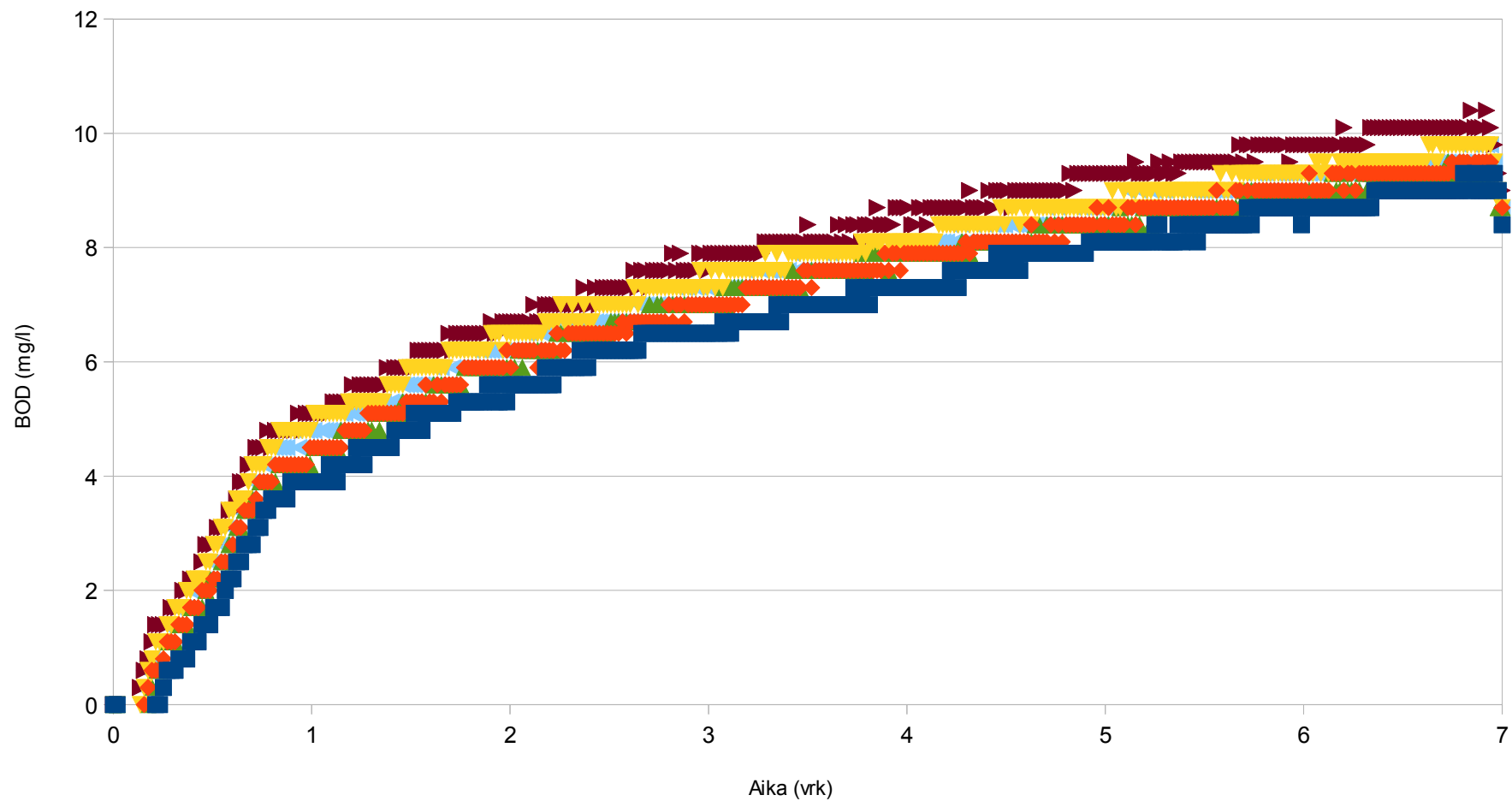
Koesarja 1 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 8.4.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 6 rinnakkaista näytettä



Koesarja 1 - Pättin jätevedenpuhdistamolta lähtevä jätevesi 8.4.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 6 rinnakkaista näytettä



Koesarja 2 – BOD7-arvojen määrittäminen 16.4.2014 otetuille näytteille

| Koodi | Tyyppi | Laimennus- suhde | Happipitoisuus happianturilla (mg/l) | | BOD7 happianturilla (mg/l) | | Happipitoisuus jodometrisesti (mg/l) | | BOD7 jodometrisesti (mg/l) | |
|-----------|----------------|---------------------|---|------|----------------------------|-------------|---|------|-------------------------------|-------------|
| | | | 16.4 | 23.5 | korjattu | korjaamaton | 16.4 | 23.4 | korjattu | korjaamaton |
| KS02-L2a | lähtevä | 1:2 | 8,92 | 2,06 | 13,35 | 13,72 | 8,34 | 1,83 | 12,72 | 13,02 |
| KS02-L2b | lähtevä | 1:2 | 8,92 | 2,41 | 12,65 | 13,02 | | 2,04 | 12,30 | 12,60 |
| KS02-L2c | lähtevä | 1:2 | 8,92 | 2,38 | 12,71 | 13,08 | | 1,91 | 12,56 | 12,86 |
| KS02-L2d | lähtevä | 1:2 | 8,91 | 2,42 | 12,61 | 12,98 | | 2,17 | 12,04 | 12,34 |
| KS02-L3a | lähtevä | 1:3 | 8,88 | 4,59 | 12,13 | 12,87 | | | | |
| KS02-L3b | lähtevä | 1:3 | 8,88 | 4,54 | 12,28 | 13,02 | | | | |
| KS02-L3c | lähtevä | 1:3 | 8,88 | 4,53 | 12,31 | 13,05 | | | | |
| KS02-L3d | lähtevä | 1:3 | 8,79 | 4,32 | 12,67 | 13,41 | | | | |
| KS02-T50a | tuleva | 1:50 | 8,82 | 3,81 | 232 | 251 | 8,75 | 3,55 | 245 | 260 |
| KS02-T50b | tuleva | 1:50 | 8,81 | 4,22 | 211 | 230 | | 3,94 | 226 | 241 |
| KS02-T50c | tuleva | 1:50 | 8,80 | 4,30 | 207 | 225 | | 4,07 | 219 | 234 |
| KS02-T70a | tuleva | 1:70 | 8,86 | 5,56 | 205 | 231 | | | | |
| KS02-T70b | tuleva | 1:70 | 8,86 | 5,98 | 176 | 202 | | | | |
| KS02-T70c | tuleva | 1:70 | 8,85 | 5,52 | 208 | 233 | | | | |
| KS02-N1 | laimennusliuos | - | 8,86 | 8,52 | | 0,34 | 8,70 | 8,42 | | 0,28 |
| KS02-N2 | laimennusliuos | - | 8,88 | 8,56 | | 0,32 | | 8,39 | | 0,31 |
| KS02-N3 | laimennusliuos | - | 8,85 | 8,40 | | 0,45 | | | | |

laimennusliuosten BOD7-arvojen keskiarvo happianturilla 0,37 ja jodometrisesti 0,30

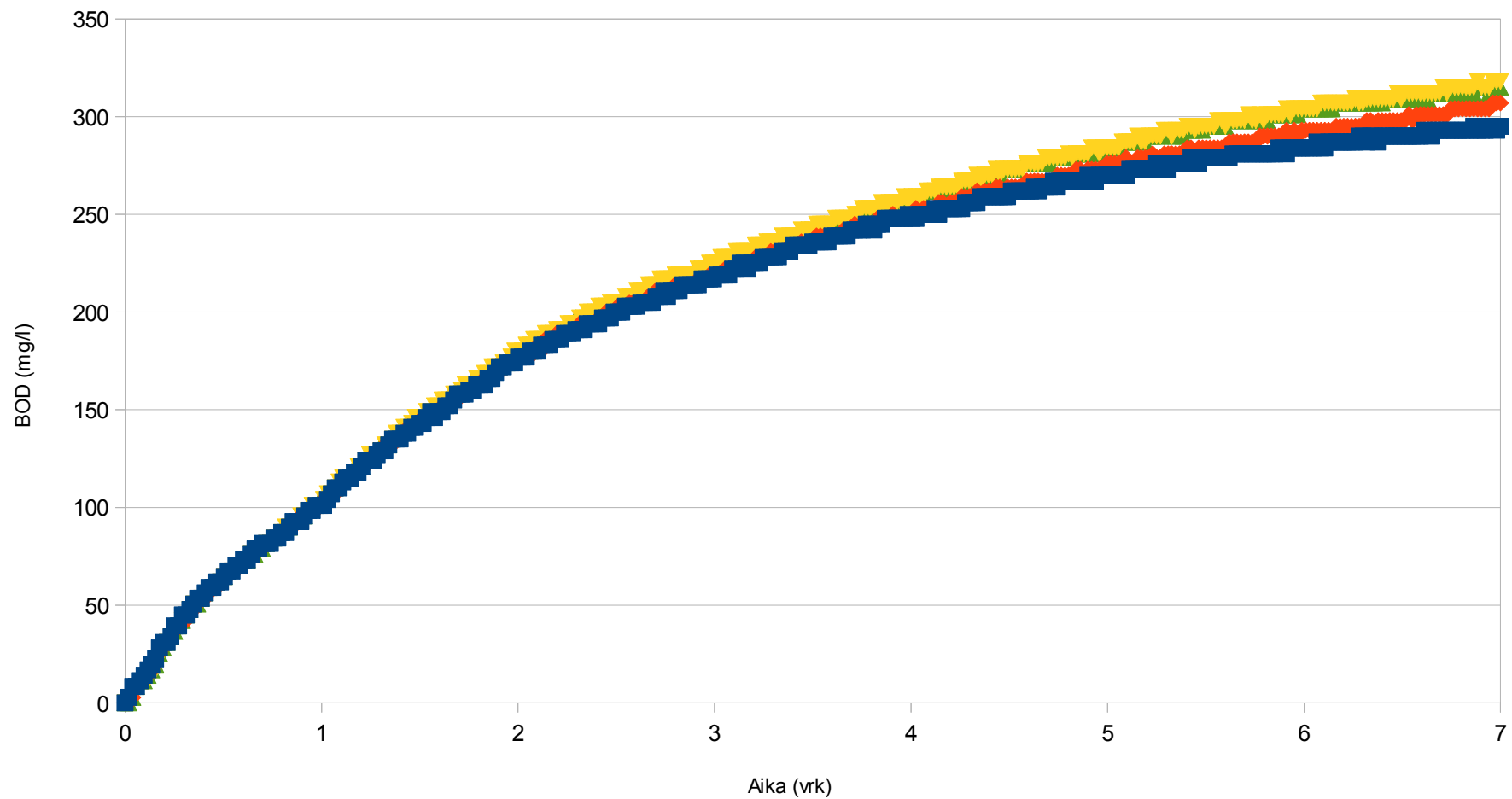
kaupungin ympäristölaboratoriolta saadut BOD7-arvot tälle päivämäärälle ovat 280 tulevalle ja 14 lähtevälle

Koesarja 2 – jodometrisen menetelmän nollanäytteiden happipitoisuudet 16.4.2014

| Tyyppi | Laimennus- suhde | Pullon tilavuus (ml) | Natriumtiosulfaatin kulutus (ml) | Virhekerroin 3ml ylivalunnalle | Happipitoisuus (mg/l) | Happipitoisuuksien keskiarvo (mg/l) |
|----------------|---------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--|
| lähtevä | 1:2 | 118,49 | 12,00 | 1,0260 | 8,31 | 8,34 |
| lähtevä | 1:2 | 117,67 | 12,10 | 1,0262 | 8,44 | |
| lähtevä | 1:2 | 118,57 | 11,95 | 1,0260 | 8,27 | |
| tuleva | 1:50 | 117,71 | 12,50 | 1,0262 | 8,72 | 8,75 |
| tuleva | 1:50 | 118,24 | 12,65 | 1,0260 | 8,78 | |
| laimennusliuos | - | 130,31 | 13,80 | 1,0236 | 8,67 | 8,70 |
| laimennusliuos | - | 118,91 | 12,65 | 1,0259 | 8,73 | |

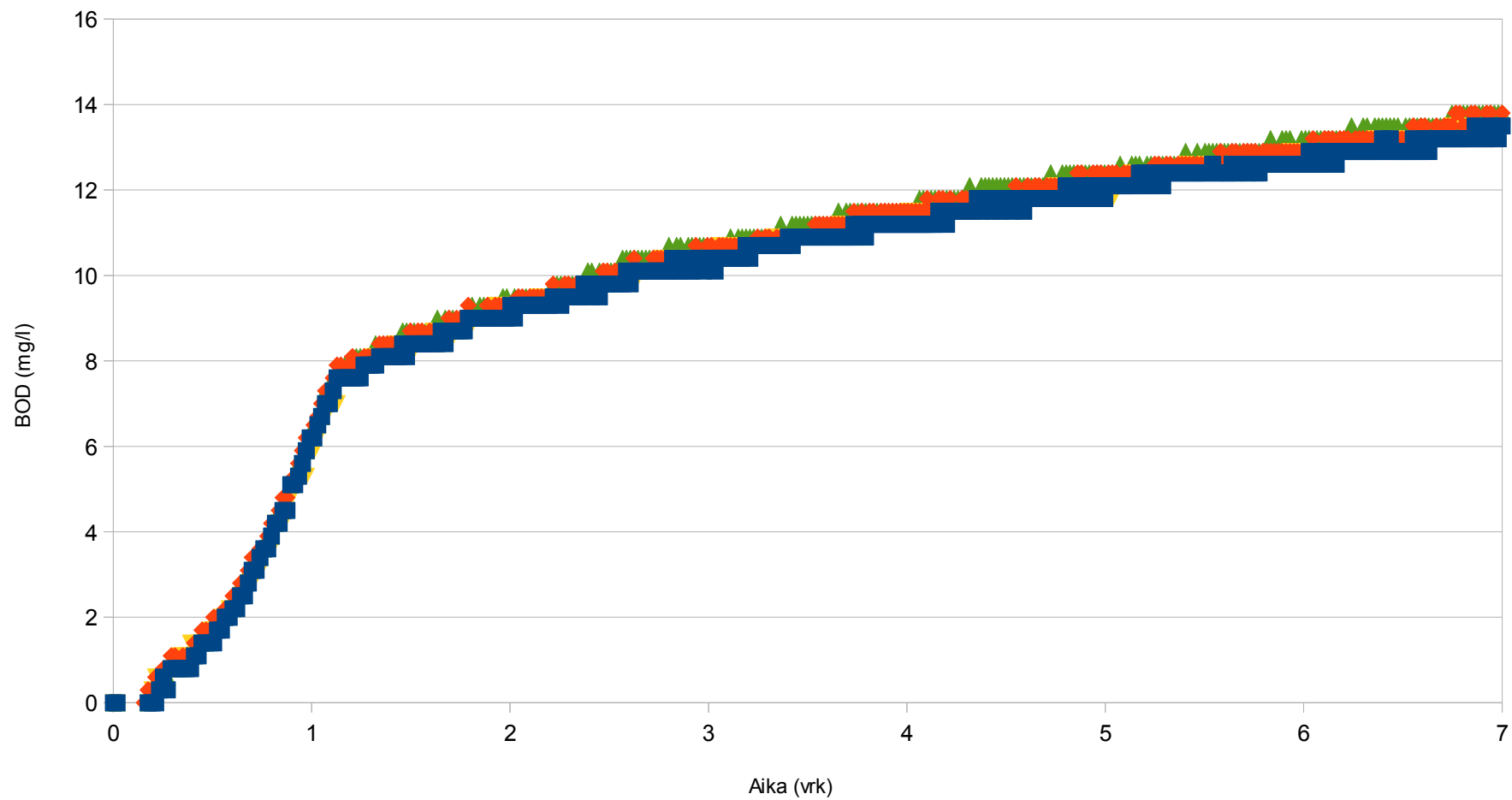
Koesarja 2 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 16.4.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 4 rinnakkaista näytettä



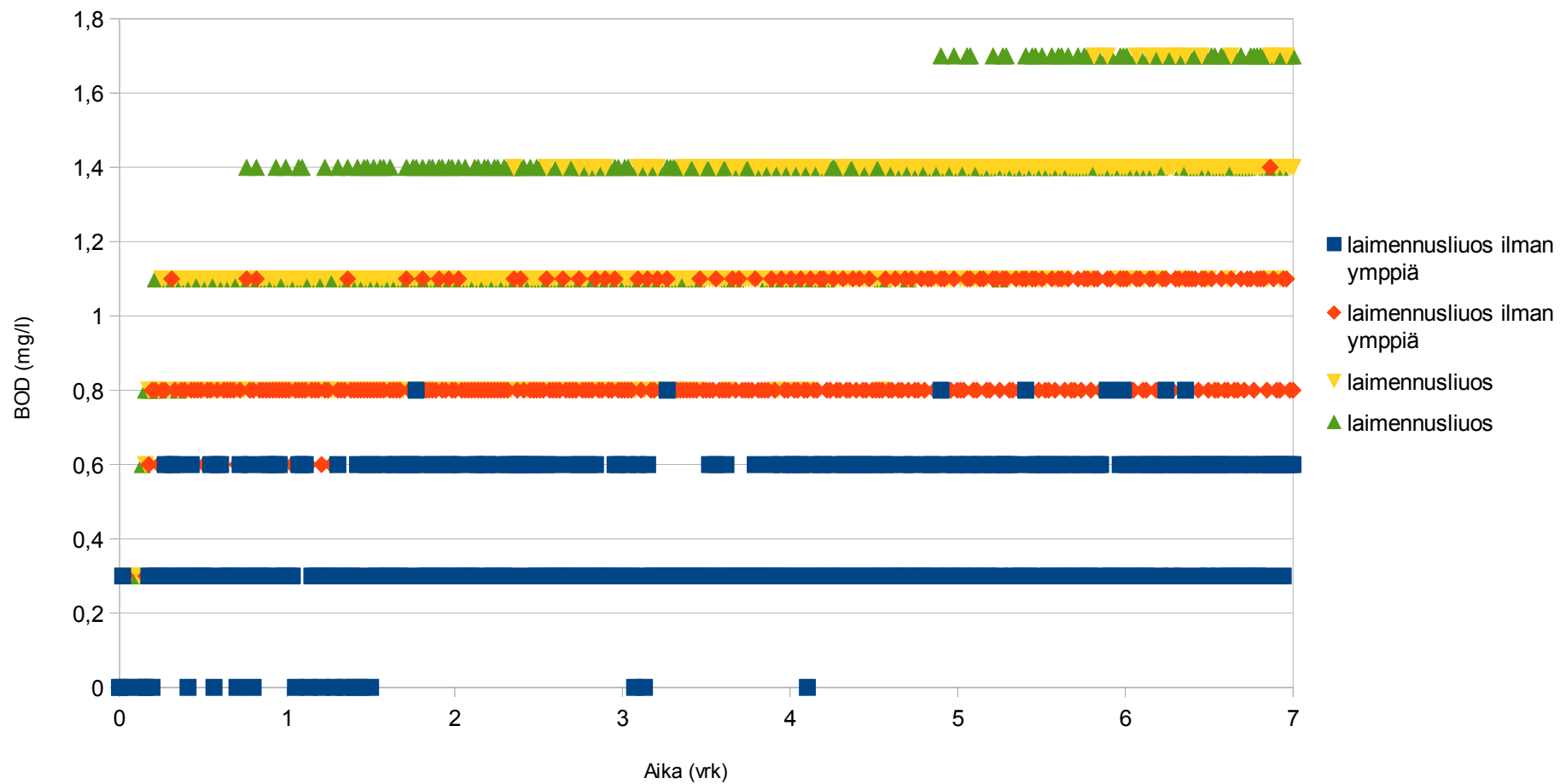
Koesarja 2 - Pättin jätevedenpuhdistamolta lähtevä jätevesi 16.4.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 4 rinnakkaista näytettä



Koesarja 2 - laimennusliuos 16.4.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona



Koesarja 3 – BOD7-arvojen määrittäminen 28.4.2014 otetuille näytteille

| Koodi | Tyyppi | Laimennus- suhde | Happipitoisuus happianturilla (mg/l) | | BOD7 happianturilla (mg/l) | | Happipitoisuus jodometrisesti (mg/l) | | BOD7 jodometrisesti (mg/l) | |
|-----------|----------------|---------------------|---|------|----------------------------|-------------|---|------|----------------------------|-------------|
| | | | 28.4 | 5.5 | korjattu | korjaamaton | 28.4 | 5.5 | korjattu | korjaamaton |
| KS03-L2a | lähtevä | 1:2 | 8,55 | 7,09 | 2,72 | 2,92 | 7,86 | | | |
| KS03-L2b | lähtevä | 1:2 | 8,56 | 7,09 | 2,74 | 2,94 | | 6,57 | 2,52 | 2,58 |
| KS03-L2c | lähtevä | 1:2 | 8,55 | 7,07 | 2,76 | 2,96 | | 6,42 | 2,82 | 2,88 |
| KS03-L2d | lähtevä | 1:2 | 8,54 | 7,08 | 2,72 | 2,92 | | 6,63 | 2,39 | 2,45 |
| KS03-L3a | lähtevä | 1:3 | 8,60 | 7,58 | 2,66 | 3,06 | 7,79 | | | |
| KS03-L3b | lähtevä | 1:3 | 8,61 | 7,66 | 2,45 | 2,85 | | 7,08 | 2,02 | 2,14 |
| KS03-L3c | lähtevä | 1:3 | 8,61 | 7,59 | 2,66 | 3,06 | | 7,16 | 1,78 | 1,90 |
| KS03-L3d | lähtevä | 1:3 | 8,61 | 7,35 | 3,38 | 3,78 | | 6,87 | 2,63 | 2,75 |
| KS03-T50a | tuleva | 1:50 | 8,51 | 4,27 | 202 | 212 | 8,01 | 3,87 | 204 | 207 |
| KS03-T50b | tuleva | 1:50 | 8,50 | 4,48 | 191 | 201 | | 4,01 | 197 | 200 |
| KS03-T50c | tuleva | 1:50 | 8,50 | 4,57 | 187 | 197 | | 4,19 | 188 | 191 |
| KS03-T50d | tuleva | 1:50 | 8,47 | 4,20 | 204 | 214 | | | | |
| KS03-T70a | tuleva | 1:70 | 8,54 | 5,50 | 199 | 213 | 8,00 | | | |
| KS03-T70b | tuleva | 1:70 | 8,54 | 5,63 | 190 | 204 | | 5,24 | 189 | 193 |
| KS03-T70c | tuleva | 1:70 | 8,53 | 5,59 | 192 | 206 | | 5,20 | 192 | 196 |
| KS03-T70d | tuleva | 1:70 | 8,54 | 5,47 | 201 | 215 | | | | |
| KS03-N1 | laimennusliuos | - | 8,50 | 8,31 | | 0,19 | 7,99 | 7,89 | | 0,10 |
| KS03-N2 | laimennusliuos | - | 8,50 | 8,29 | | 0,21 | | 7,97 | | 0,02 |
| KS03-N3 | laimennusliuos | - | 8,50 | 8,32 | | 0,18 | | 7,99 | | 0,00 |
| KS03-N4 | laimennusliuos | - | 8,50 | 8,25 | | 0,25 | | | | |
| KS03-N5 | laimennusliuos | - | 8,51 | 8,35 | | 0,16 | | 7,86 | | 0,13 |

laimennusliuosten BOD7-arvojen keskiarvo happianturilla 0,20 ja jodometrisesti 0,06

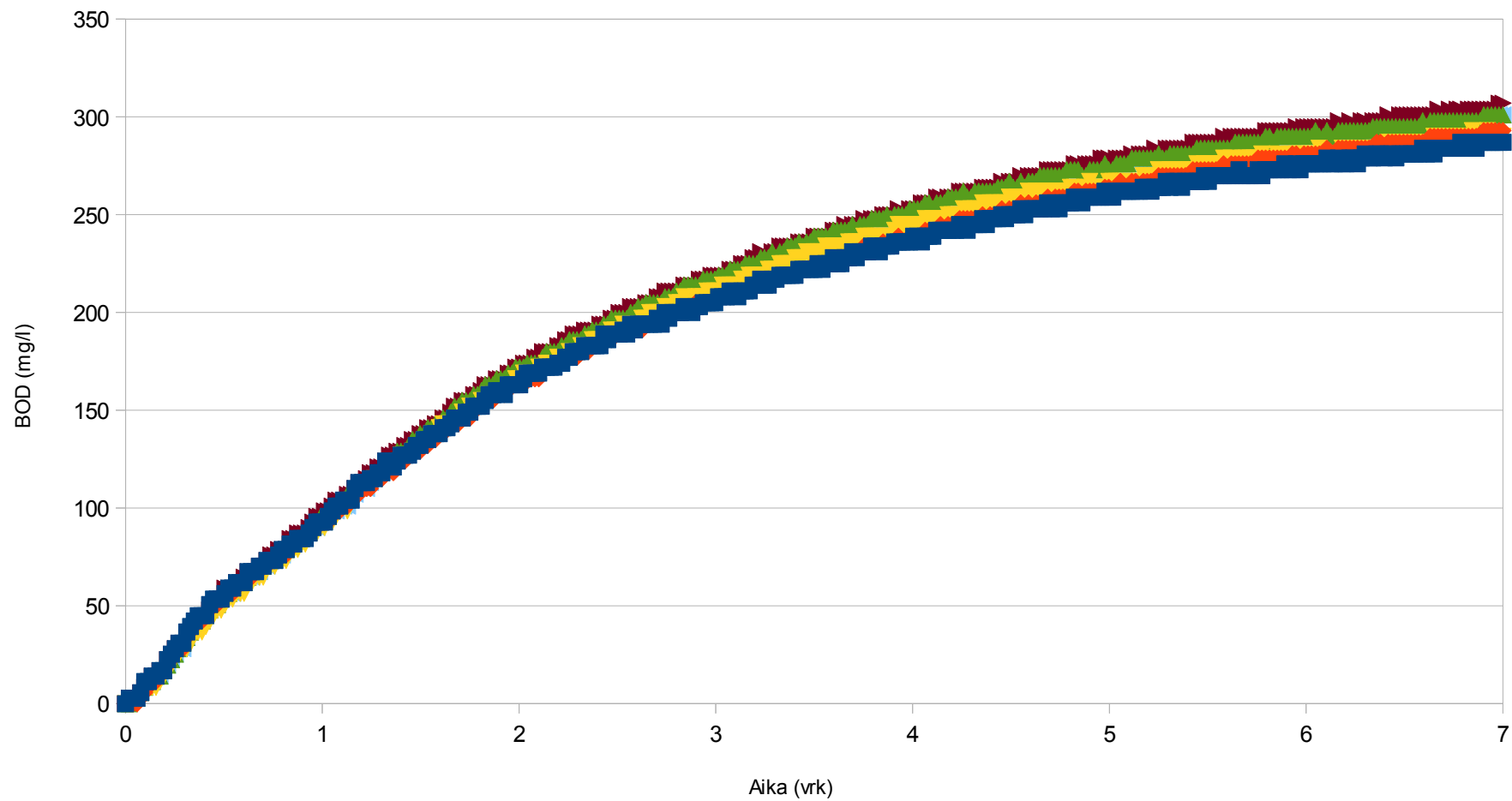
kaupungin ympäristölaboratoriolta saadut BOD7-arvot tälle päivämäärälle ovat 260 tulevalle ja 2,8 lähtevälle

Koesarja 3 – jodometrisen menetelmän nollanäytteiden happipitoisuudet 28.4.2014

| Tyyppi | Laimennus- suhde | Pullon tilavuus (ml) | Natriumtiosulfaatin kulutus (ml) | Virhekerroin 3ml ylivalunnalle | Happipitoisuus (mg/l) | Happipitoisuuksien keskiarvo (mg/l) |
|----------------|---------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--|
| lähtevä | 1:2 | 117,64 | 11,30 | 1,0262 | 7,89 | 7,86 |
| lähtevä | 1:2 | 117,67 | 11,70 | 1,0262 | 8,16 | |
| lähtevä | 1:2 | 130,31 | 12,00 | 1,0236 | 7,54 | |
| lähtevä | 1:3 | 118,57 | 11,30 | 1,0260 | 7,82 | 7,79 |
| lähtevä | 1:3 | 118,45 | 11,10 | 1,0260 | 7,69 | |
| lähtevä | 1:3 | 118,91 | 11,40 | 1,0259 | 7,87 | |
| tuleva | 1:50 | 118,24 | 11,20 | 1,0260 | 7,78 | 8,01 |
| tuleva | 1:50 | 118,08 | 11,95 | 1,0261 | 8,31 | |
| tuleva | 1:50 | 117,71 | 11,40 | 1,0262 | 7,95 | |
| tuleva | 1:70 | 118,26 | 11,30 | 1,0260 | 7,84 | 8,00 |
| tuleva | 1:70 | 118,86 | 11,55 | 1,0259 | 7,98 | |
| tuleva | 1:70 | 118,49 | 11,80 | 1,0260 | 8,17 | |
| laimennusliuos | - | 118,91 | 11,80 | 1,0259 | 8,14 | 7,99 |
| laimennusliuos | - | 118,90 | 11,50 | 1,0259 | 7,94 | |
| laimennusliuos | - | 118,77 | 11,65 | 1,0259 | 8,05 | |
| laimennusliuos | - | 117,99 | 11,25 | 1,0261 | 7,83 | |

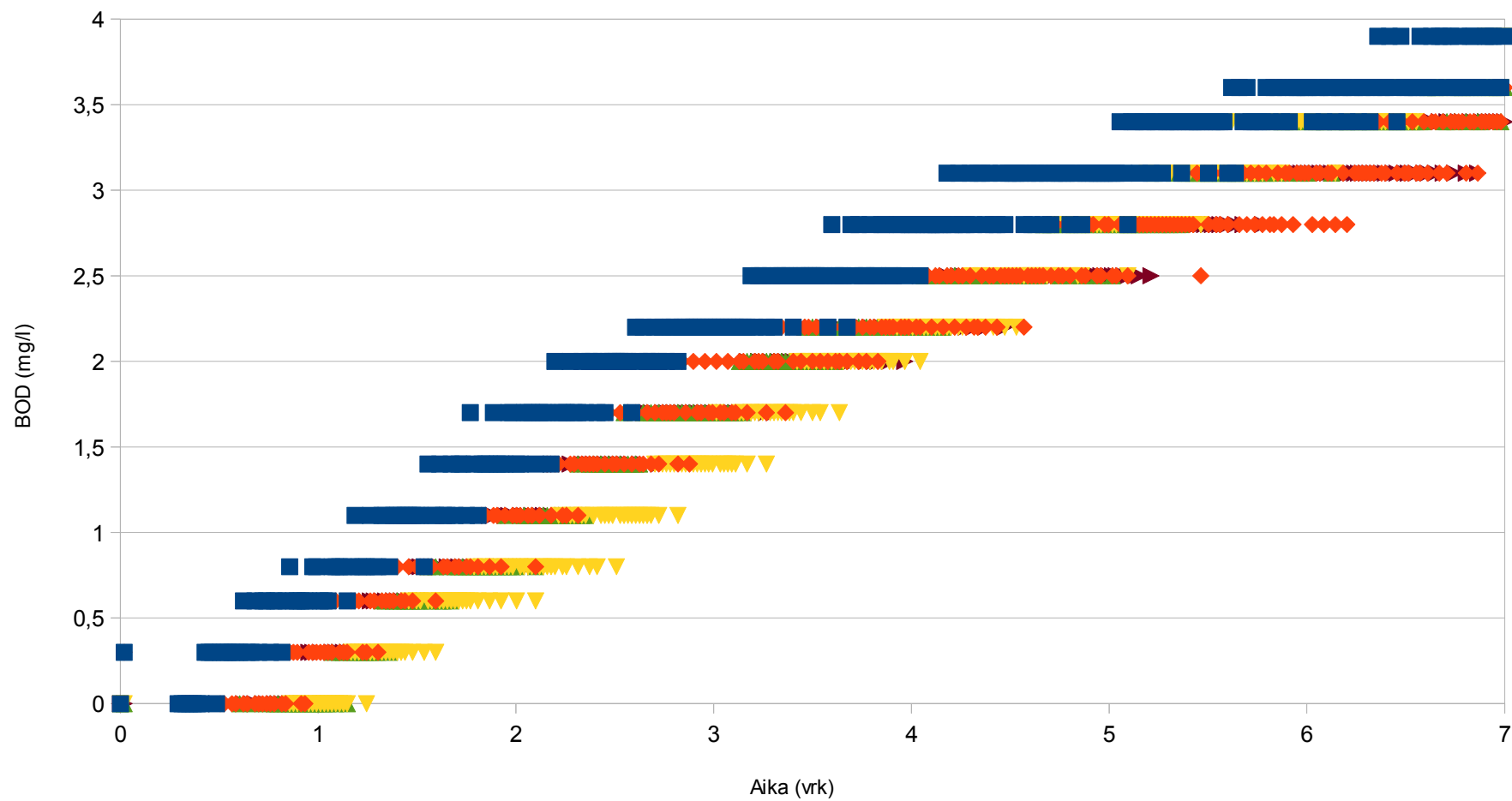
Koesarja 3 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 28.4.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 6 rinnakkaista näytettä



Koesarja 3 - Päättin jätevedenpuhdistamolta lähtevä jätevesi 28.4.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 5 rinnakkaista näytettä



Koesarja 4 – BOD7-arvojen määrittäminen 7.5.2014 otetuille näytteille

| Koodi | Tyyppi | Laimennus- suhde | Happipitoisuus happianturilla (mg/l) | | BOD7 happianturilla (mg/l) | | Happipitoisuus jodometrisesti (mg/l) | | BOD7 jodometrisesti (mg/l) | |
|-----------|----------------|---------------------|---|------|----------------------------|-------------|---|------|-------------------------------|-------------|
| | | | 7.5 | 14.5 | korjattu | korjaamaton | 7.5 | 14.5 | korjattu | korjaamaton |
| KS04-L2a | lähtevä | 1:2 | 8,64 | 4,24 | 8,01 | 8,80 | | | | |
| KS04-L2b | lähtevä | 1:2 | 8,61 | 4,37 | 7,69 | 8,48 | | | | |
| KS04-L2c | lähtevä | 1:2 | 8,62 | 4,32 | 7,81 | 8,60 | | | | |
| KS04-L3a | lähtevä | 1:3 | 8,63 | 5,74 | 7,09 | 8,67 | | | | |
| KS04-L3b | lähtevä | 1:3 | 8,64 | 5,72 | 7,18 | 8,76 | | | | |
| KS04-L3c | lähtevä | 1:3 | 8,61 | 5,75 | 7,00 | 8,58 | | | | |
| KS04-T70a | tuleva | 1:70 | 8,60 | 3,53 | 300 | 355 | 8,15 | 3,24 | 306 | 344 |
| KS04-T70b | tuleva | 1:70 | 8,59 | 3,49 | 302 | 357 | | 3,17 | 311 | 349 |
| KS04-T70c | tuleva | 1:70 | 8,58 | 3,63 | 292 | 347 | | 3,30 | 302 | 340 |
| KS04-T70d | tuleva | 1:70 | 8,56 | 3,66 | 288 | 343 | | | | |
| KS04-N1 | laimennusliuos | - | 8,73 | 7,77 | | 0,96 | 8,44 | | | |
| KS04-N2 | laimennusliuos | - | 8,72 | 7,90 | | 0,82 | | | | |
| KS04-N3 | laimennusliuos | - | 8,72 | 8,03 | | 0,69 | | 8,02 | | 0,42 |
| KS04-N4 | laimennusliuos | - | 8,71 | 7,99 | | 0,72 | | 7,93 | | 0,51 |
| KS04-N5 | laimennusliuos | - | 8,72 | 8,02 | | 0,70 | | 7,88 | | 0,56 |
| KS04-N6 | laimennusliuos | - | 8,70 | 7,85 | | 0,85 | | 7,74 | | 0,70 |

laimennusliuosten BOD7-arvojen keskiarvo happianturilla 0,79 ja jodometrisesti 0,55

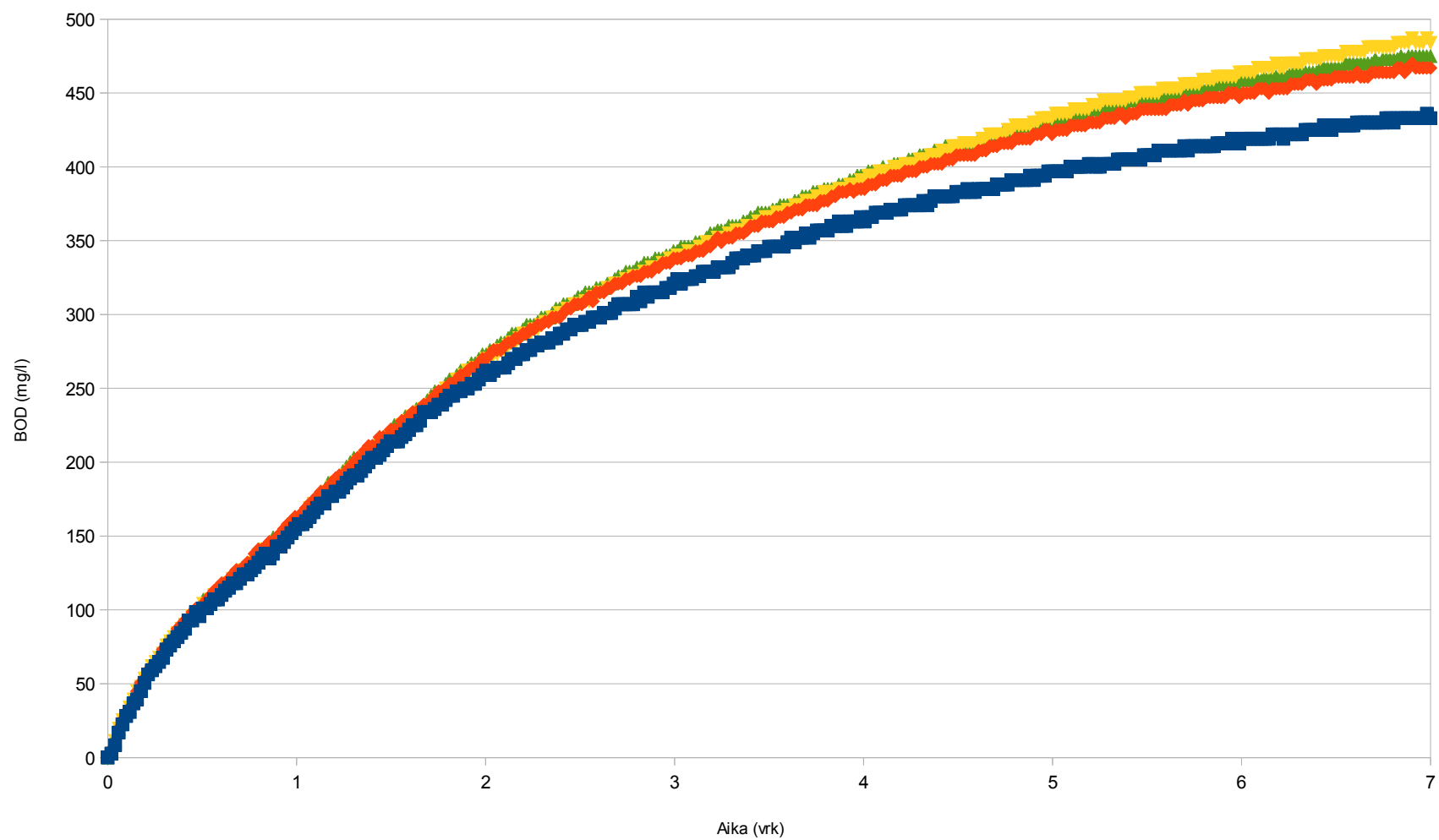
kaupungin ympäristölaboratoriolta saadut BOD7-arvot tälle päivämäärälle ovat 300 tulevalle ja 9,2 lähtevälle

Koesarja 4 – jodometrisen menetelmän nollanäytteiden happipitoisuudet 7.5.2014

| Tyyppi | Laimennus- suhde | Pullon tilavuus (ml) | Natriumtiosulfaatin kulutus (ml) | Virhekerroin 3ml ylivalunnalle | Happipitoisuus (mg/l) | Happipitoisuuksien keskiarvo (mg/l) |
|----------------|---------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--|
| tuleva | 1:70 | 117,99 | 11,85 | 1,0261 | 8,24 | 8,15 |
| tuleva | 1:70 | 119,19 | 11,80 | 1,0258 | 8,12 | |
| tuleva | 1:70 | 118,90 | 11,70 | 1,0259 | 8,08 | |
| laimennusliuos | - | 117,64 | 12,23 | 1,0262 | 8,53 | 8,44 |
| laimennusliuos | - | 117,67 | 12,22 | 1,0262 | 8,53 | |
| laimennusliuos | - | 117,71 | 12,00 | 1,0262 | 8,37 | |
| laimennusliuos | - | 118,97 | 12,10 | 1,0259 | 8,35 | |

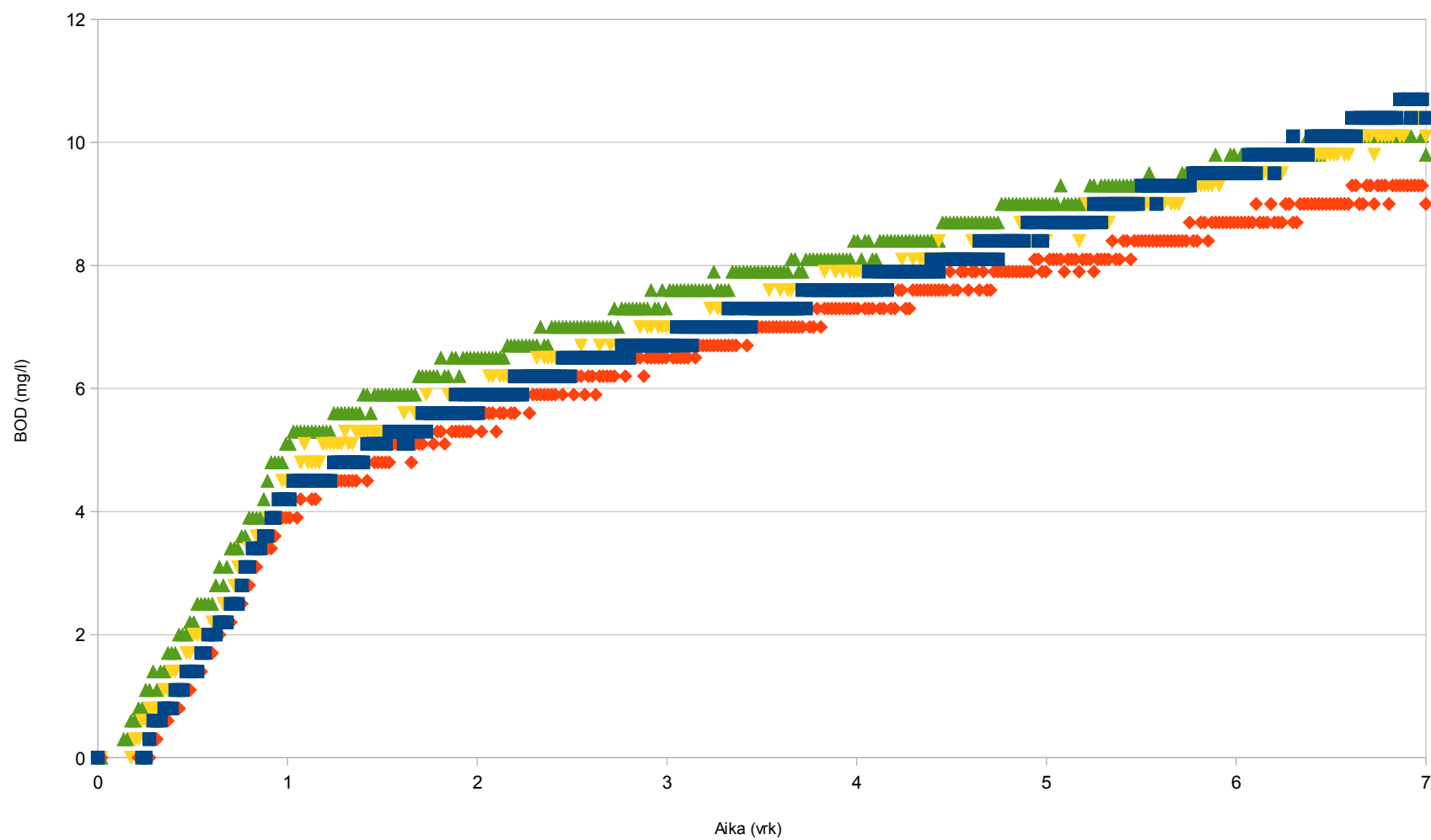
Koesarja 4 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 7.5.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 4 rinnakkaista näytettä



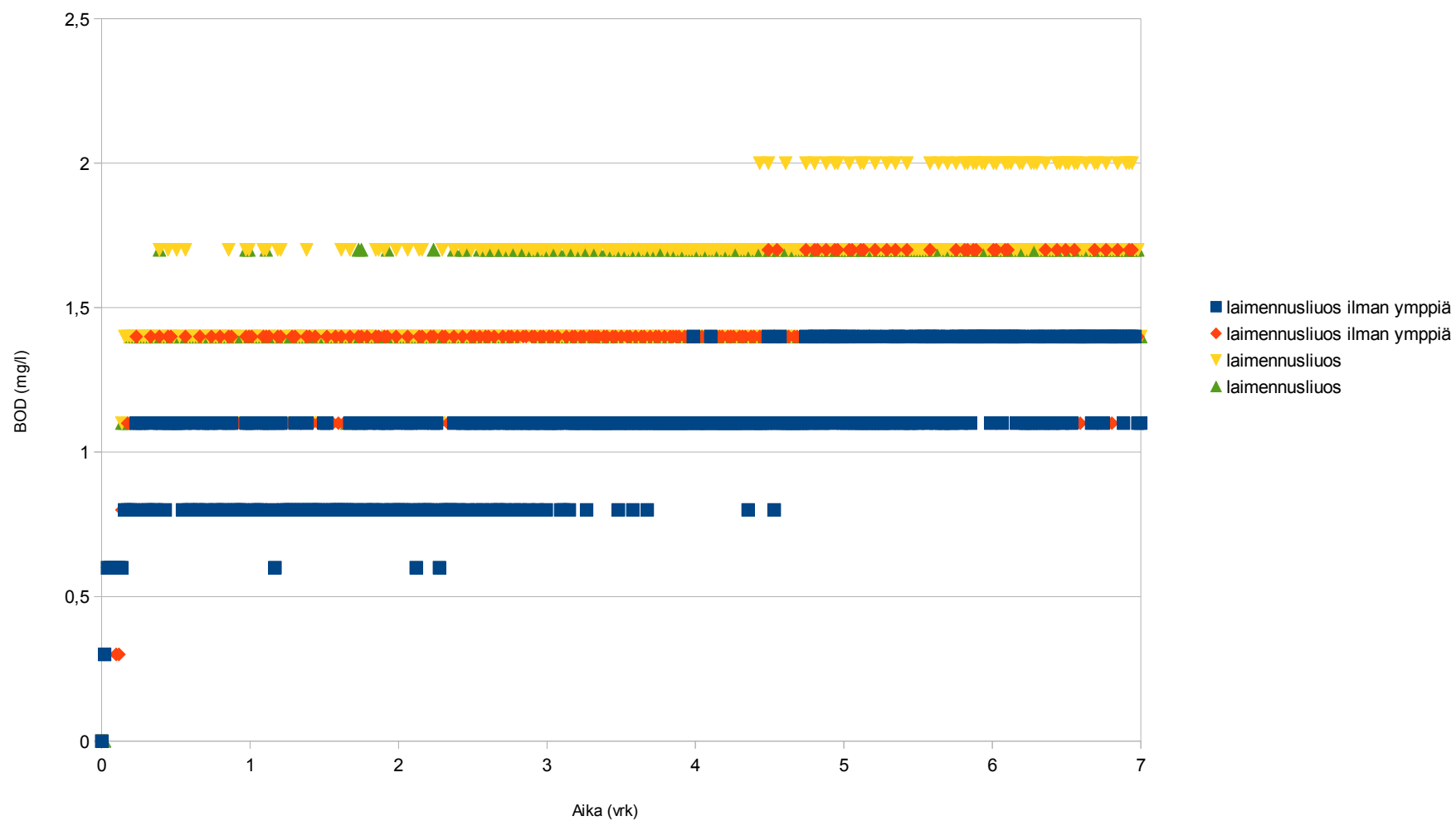
Koesarja 4 - Pättin jätevedenpuhdistamolta lähtevä jätevesi 7.5.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 4 rinnakkaista näytettä



Koesarja 4 - laimennusliuos 7.5.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona



Koesarja 5 – BOD7-arvojen määrittäminen 15.5 otetuille näytteille

| Koodi | Tyyppi | Laimennus- suhde | Happipitoisuus happianturilla (mg/l) | | BOD7 happianturilla (mg/l) | | Happipitoisuus jodometrisesti (mg/l) | | BOD7 jodometrisesti (mg/l) | |
|-----------|----------------|---------------------|---|------|----------------------------|-------------|---|------|----------------------------|-------------|
| | | | 15.5 | 22.5 | korjattu | korjaamaton | 15.5 | 22.5 | korjattu | korjaamaton |
| KS05-L1a | lähtevä | - | 9,03 | 4,61 | 4,42 | 4,42 | | | | |
| KS05-L1b | lähtevä | - | 9,04 | 4,53 | 4,51 | 4,51 | | | | |
| KS05-L1c | lähtevä | - | 9,03 | 4,38 | 4,65 | 4,65 | | | | |
| KS05-L2a | lähtevä | 1:2 | 8,86 | 6,58 | 4,17 | 4,56 | | | | |
| KS05-L2b | lähtevä | 1:2 | 8,85 | 6,63 | 4,05 | 4,44 | | | | |
| KS05-L2c | lähtevä | 1:2 | 8,86 | 6,51 | 4,31 | 4,70 | | | | |
| KS05-L3a | lähtevä | 1:3 | 8,87 | 7,28 | 3,99 | 4,77 | | | | |
| KS05-L3b | lähtevä | 1:3 | 8,87 | 7,27 | 4,02 | 4,80 | | | | |
| KS05-L3c | lähtevä | 1:3 | 8,87 | 7,14 | 4,41 | 5,19 | | | | |
| KS05-T50a | tuleva | 1:50 | 8,56 | 2,60 | 279 | 298 | | | | |
| KS05-T50b | tuleva | 1:50 | 8,55 | 2,84 | 266 | 286 | | | | |
| KS05-T50c | tuleva | 1:50 | 8,56 | 2,64 | 277 | 296 | | | | |
| KS05-T50d | tuleva | 1:50 | 8,52 | 2,35 | 289 | 309 | | | | |
| KS05-T70a | tuleva | 1:70 | 8,60 | 4,30 | 274 | 301 | 8,43 | 3,24 | 309 | 363 |
| KS05-T70b | tuleva | 1:70 | 8,60 | 4,32 | 273 | 300 | | 3,17 | 314 | 368 |
| KS05-T70c | tuleva | 1:70 | 8,59 | 4,32 | 272 | 299 | | 3,30 | 305 | 359 |
| KS05-T70d | tuleva | 1:70 | 8,58 | 4,46 | 261 | 288 | | | | |
| KS05-N1 | laimennusliuos | - | 8,74 | 8,27 | | 0,47 | 8,67 | | | |
| KS05-N2 | laimennusliuos | - | 8,76 | 8,28 | | 0,48 | | | | |
| KS05-N3 | laimennusliuos | - | 8,72 | 8,40 | | 0,32 | | 8,02 | | 0,65 |
| KS05-N4 | laimennusliuos | - | 8,74 | 8,44 | | 0,30 | | 7,93 | | 0,74 |
| KS05-N5 | laimennusliuos | - | 8,73 | 8,38 | | 0,35 | | 7,88 | | 0,79 |
| KS05-N6 | laimennusliuos | - | 8,74 | 8,34 | | 0,40 | | 7,74 | | 0,93 |

laimennusliuosten BOD7-arvojen keskiarvo happianturilla 0,39 ja jodometrisesti 0,78

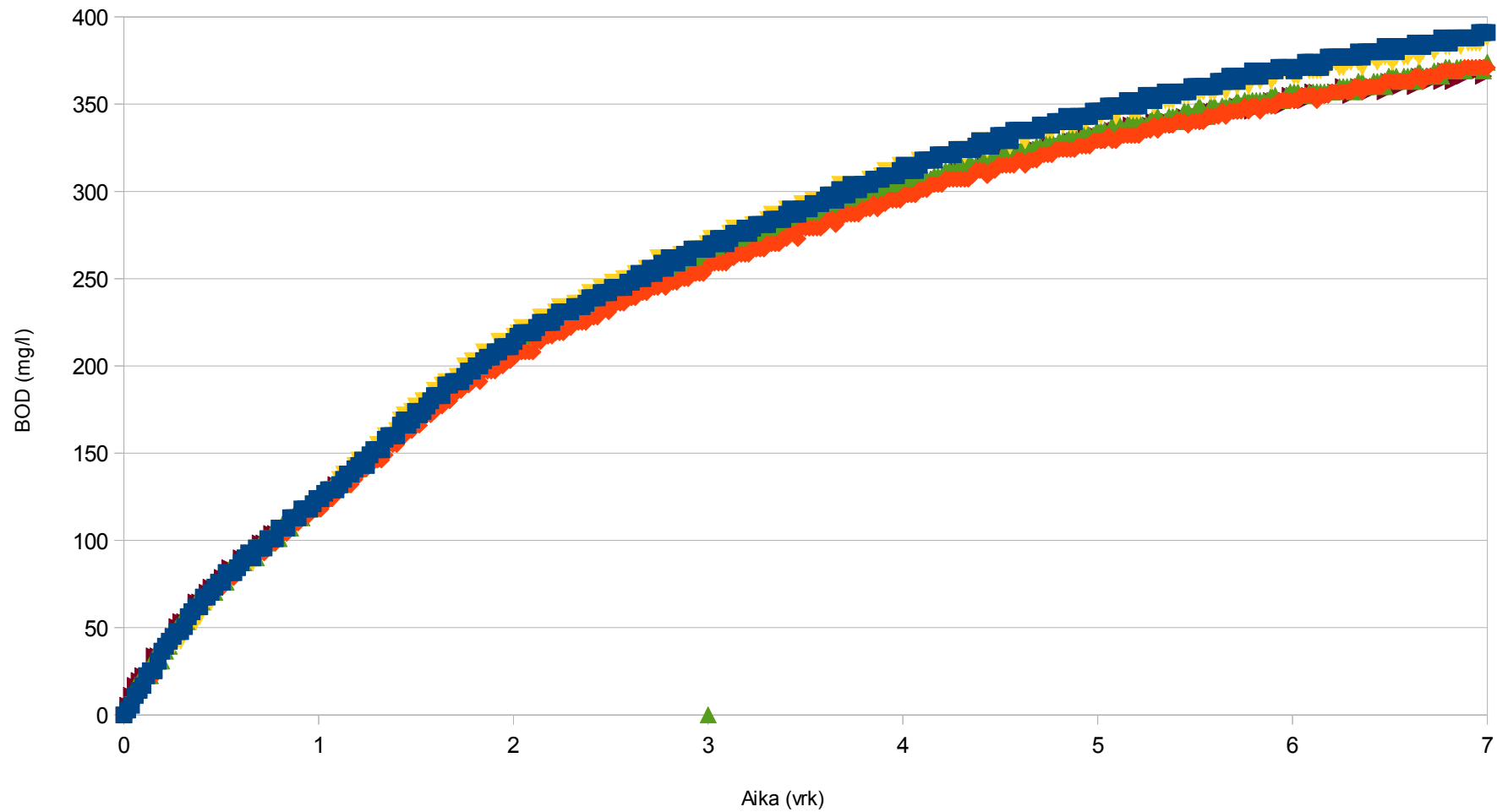
kaupungin ympäristölaboratoriolta saadut BOD7-arvot tälle päivämäärälle ovat 270 tulevalle ja 4,8 lähtevälle

Koesarja 5 – jodometrisen menetelmän nollanäytteiden happipitoisuudet 15.5.2014

| Tyyppi | Laimennus-suhde | Pullon tilavuus (ml) | Natriumtiosulfaatin kulutus (ml) | Virhekerroin 3ml ylivalunnalle | Happipitoisuus (mg/l) | Happipitoisuuksien keskiarvo (mg/l) |
|----------------|-----------------|----------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| tuleva | 1:70 | 117,67 | 12,10 | 1,0262 | 8,44 | 8,43 |
| tuleva | 1:70 | 118,08 | 12,15 | 1,0261 | 8,45 | |
| tuleva | 1:70 | 118,57 | 12,15 | 1,0260 | 8,41 | |
| laimennusliuos | - | 117,64 | 12,50 | 1,0262 | 8,72 | 8,67 |
| laimennusliuos | - | 117,71 | 12,45 | 1,0262 | 8,68 | |
| laimennusliuos | - | 118,57 | 12,50 | 1,0260 | 8,65 | |
| laimennusliuos | - | 118,91 | 12,50 | 1,0259 | 8,63 | |

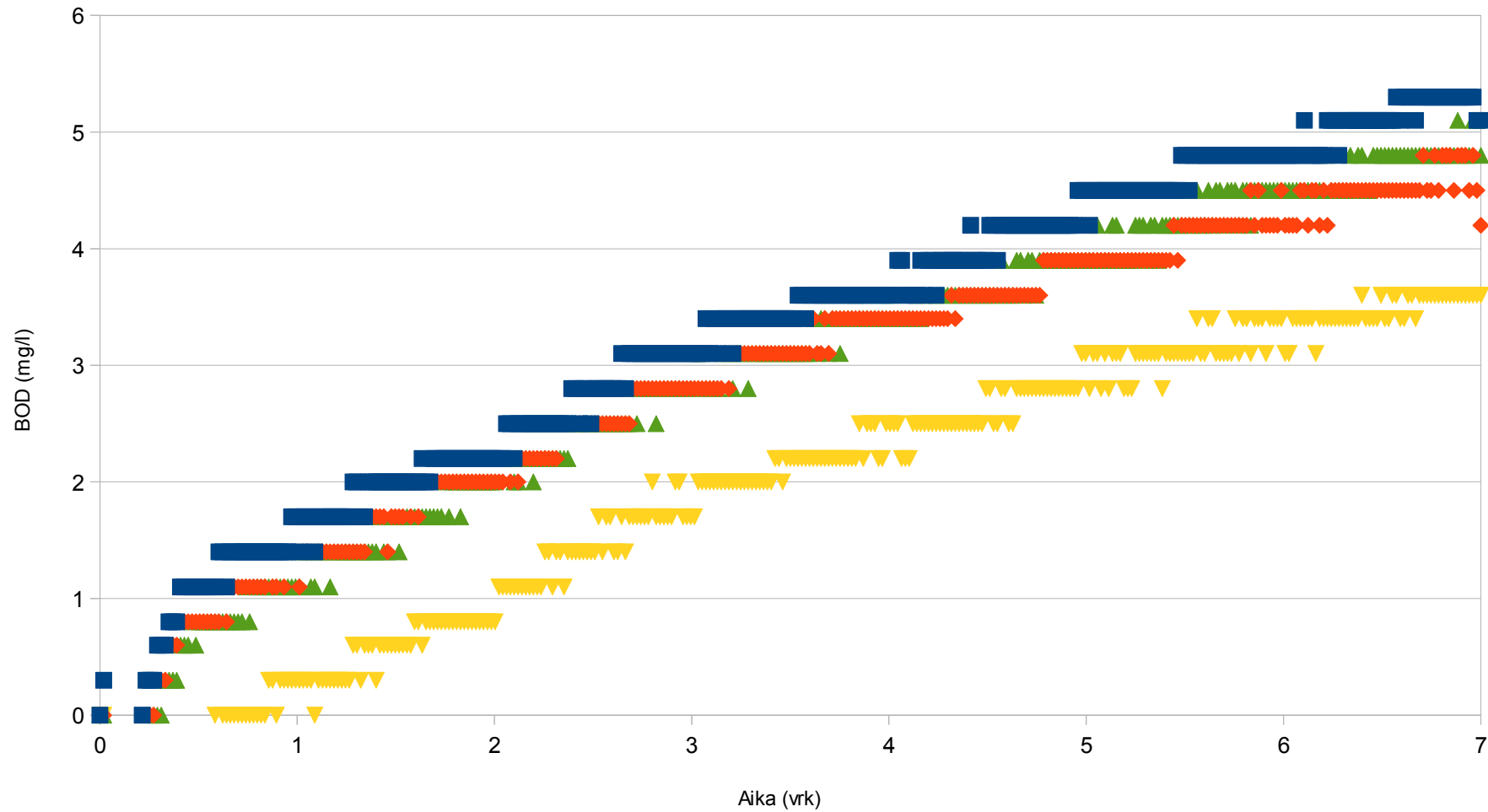
Koesarja 5 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 15.5.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 5 rinnakkaista näytettä



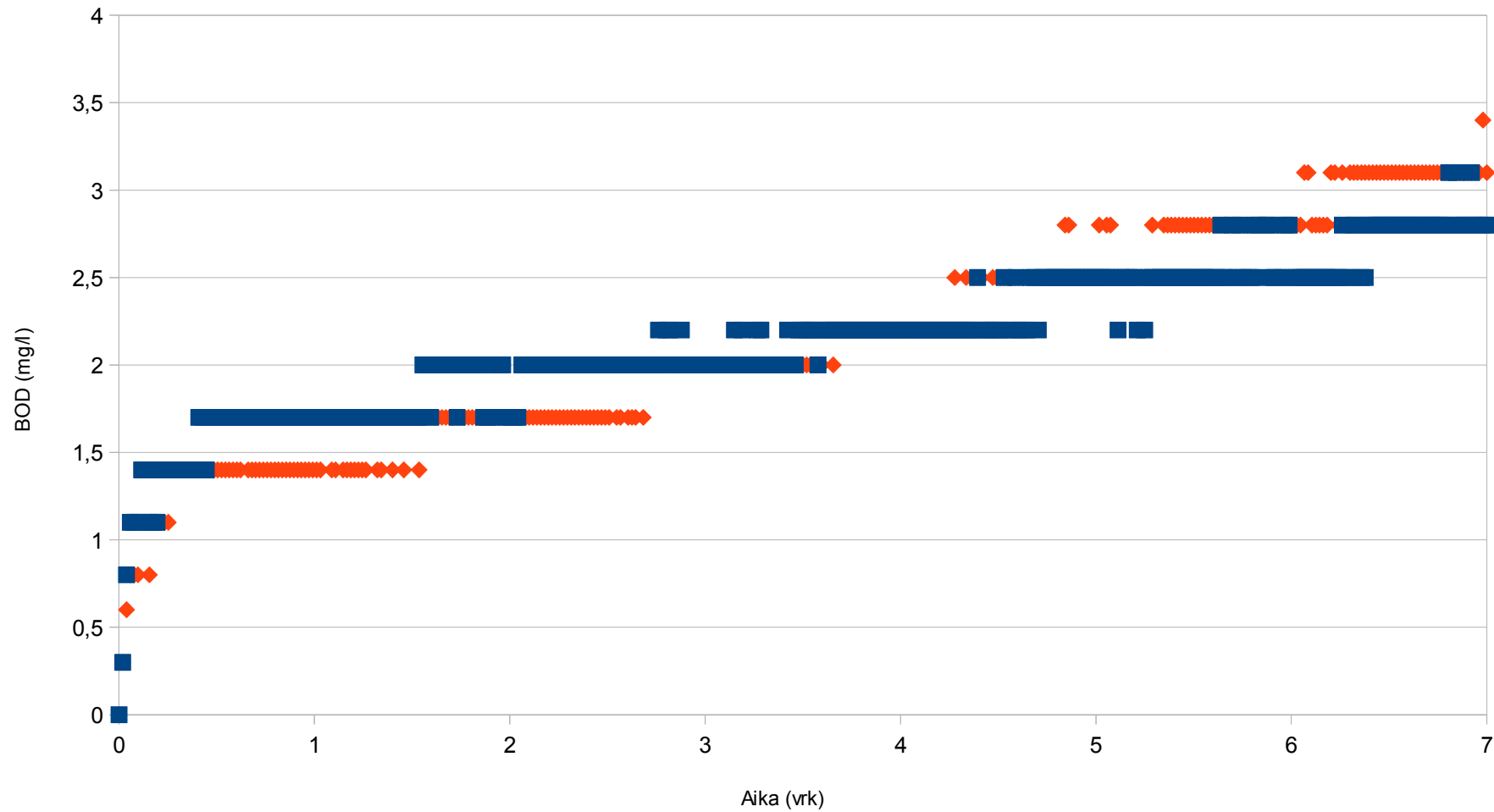
Koesarja 5 - Pättin jätevedenpuhdistamolta lähtevä jätevesi 15.5.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 4 rinnakkaista näytettä



Koesarja 5 - laimennusliuos 15.5.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 2 rinnakkaista näytettä



Koesarja 6 – BOD7-arvojen määrittäminen 27.5.2014 otetuille näytteille

| Koodi | Tyyppi | Laimennus- suhde | Happipitoisuus happianturilla (mg/l) | | BOD7 happianturilla (mg/l) | | Happipitoisuus jodometrisesti (mg/l) | | BOD7 jodometrisesti (mg/l) | |
|-----------|----------------|---------------------|---|------|----------------------------|-------------|---|------|-------------------------------|-------------|
| | | | 27.5 | 3.6 | korjattu | korjaamaton | 27.5 | 3.6 | korjattu | korjaamaton |
| KS06-T50a | tuleva | 1:50 | 8,66 | 3,57 | 236 | 255 | 8,41 | 3,05 | 240 | 268 |
| KS06-T50b | tuleva | 1:50 | 8,67 | 2,84 | 273 | 292 | | 2,42 | 272 | 300 |
| KS06-T50c | tuleva | 1:50 | 8,64 | 2,35 | 296 | 315 | | | | |
| KS06-T70a | tuleva | 1:70 | 8,66 | 4,14 | 291 | 316 | 8,34 | 3,69 | 286 | 326 |
| KS06-T70b | tuleva | 1:70 | 8,65 | 4,12 | 292 | 317 | | 3,60 | 292 | 332 |
| KS06-T70c | tuleva | 1:70 | 8,66 | 4,35 | 276 | 302 | | 3,83 | 277 | 316 |
| KS06-T70d | tuleva | 1:70 | 8,65 | 4,51 | 264 | 290 | | 4,12 | 256 | 295 |
| KS06-T70e | tuleva | 1:70 | 8,65 | 4,55 | 261 | 287 | | | | |
| KS06-T70f | tuleva | 1:70 | 8,64 | 4,29 | 279 | 305 | | | | |
| KS06-N1 | laimennusliuos | - | 8,76 | 8,45 | | 0,31 | 8,55 | 8,02 | | 0,53 |
| KS06-N2 | laimennusliuos | - | 8,77 | 8,39 | | 0,38 | | 7,96 | | 0,59 |
| KS06-N3 | laimennusliuos | - | 8,77 | 8,40 | | 0,37 | | 7,92 | | 0,63 |
| KS06-N4 | laimennusliuos | - | 8,76 | 8,44 | | 0,32 | | 8,02 | | 0,53 |
| KS06-N5 | laimennusliuos | - | 8,77 | 8,30 | | 0,47 | | | | |
| KS06-N6 | laimennusliuos | - | 8,76 | 8,40 | | 0,36 | | | | |

laimennusliuosten BOD7-arvojen keskiarvo happianturilla 0,37 ja jodometrisesti 0,57

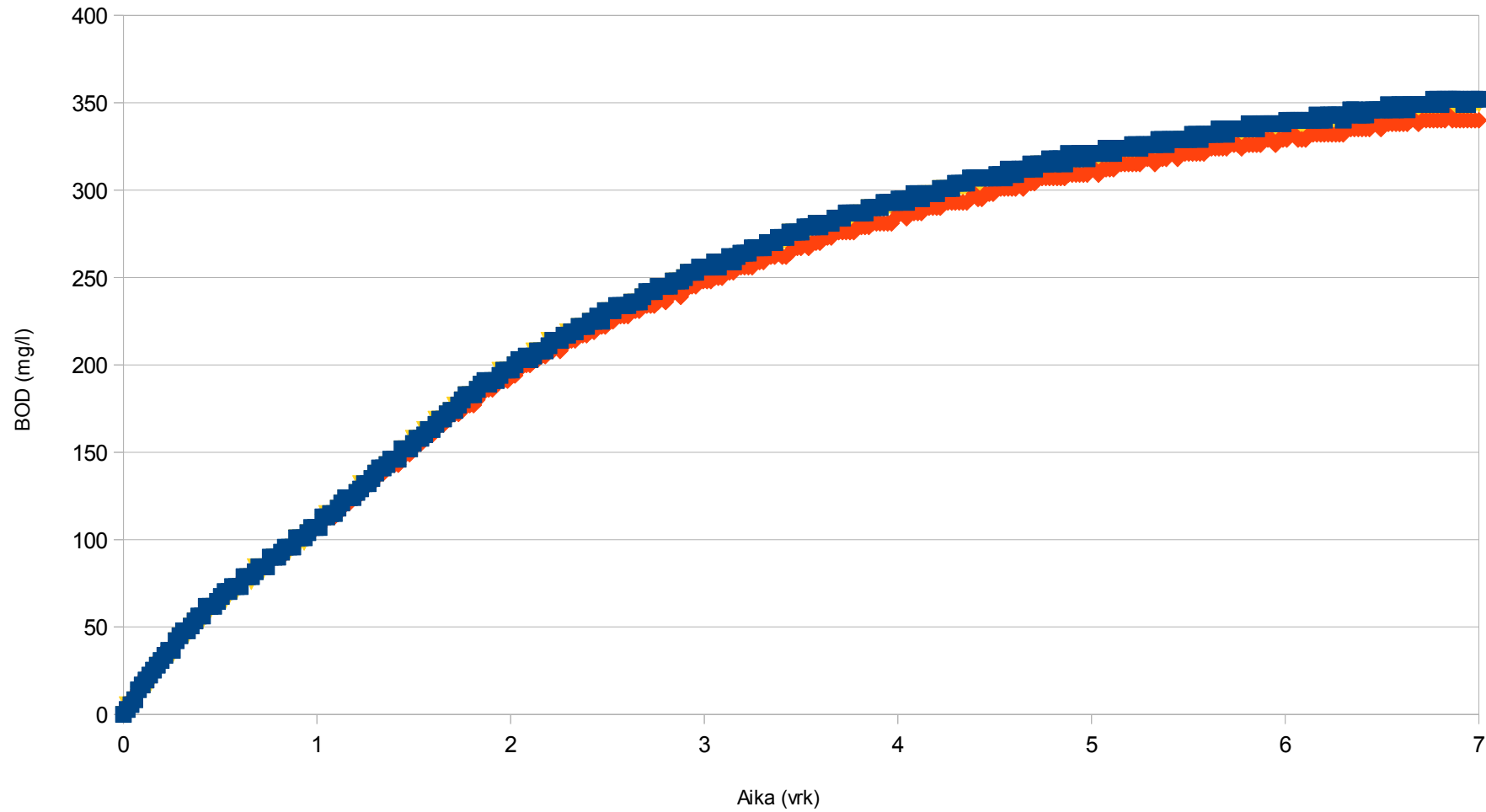
kaupungin ympäristölaboratoriolta saadut BOD7-arvot tälle päivämäärälle ovat 260 tulevalle ja 12 lähtevälle

Koesarja 6 – jodometrisen menetelmän nollanäytteiden happipitoisuudet 27.5.2014

| Tyyppi | Laimennus- suhde | Pullon tilavuus (ml) | Natriumtiosulfaatin kulutus (ml) | Virhekerroin 3ml ylivalunnalle | Happipitoisuus (mg/l) | Happipitoisuuksien keskiarvo (mg/l) |
|----------------|---------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--|
| tuleva | 1:50 | 118,26 | 12,15 | 1,0260 | 8,43 | 8,41 |
| tuleva | 1:50 | 118,32 | 12,10 | 1,0260 | 8,39 | |
| tuleva | 1:70 | 118,45 | 12,05 | 1,0260 | 8,35 | 8,34 |
| tuleva | 1:70 | 118,91 | 11,90 | 1,0259 | 8,21 | |
| tuleva | 1:70 | 117,64 | 12,12 | 1,0262 | 8,46 | |
| laimennusliuos | - | 117,99 | 12,32 | 1,0261 | 8,57 | 8,55 |
| laimennusliuos | - | 118,90 | 12,35 | 1,0259 | 8,52 | |

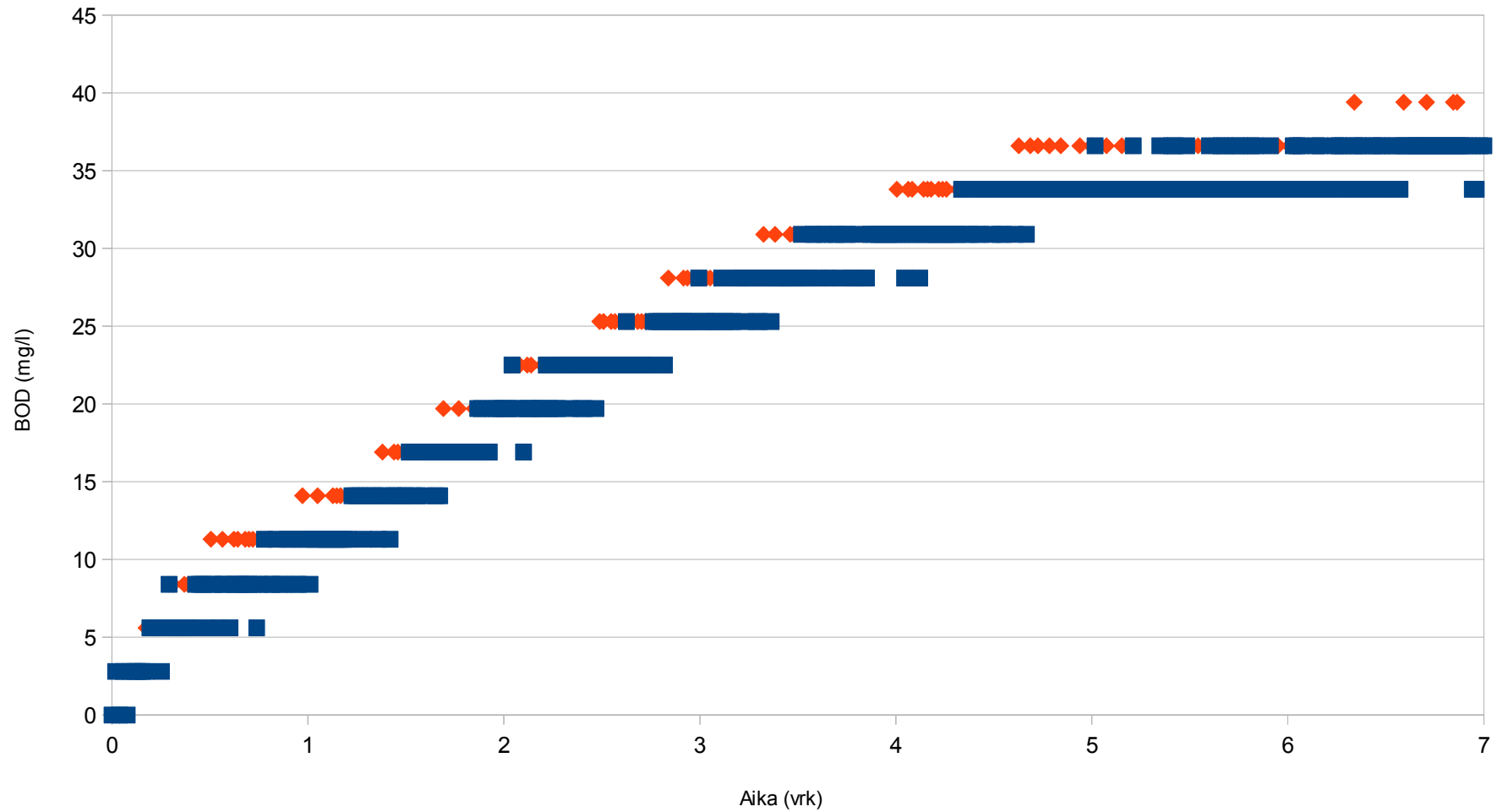
Koesarja 6 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 27.5.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 3 rinnakkaista näytettä



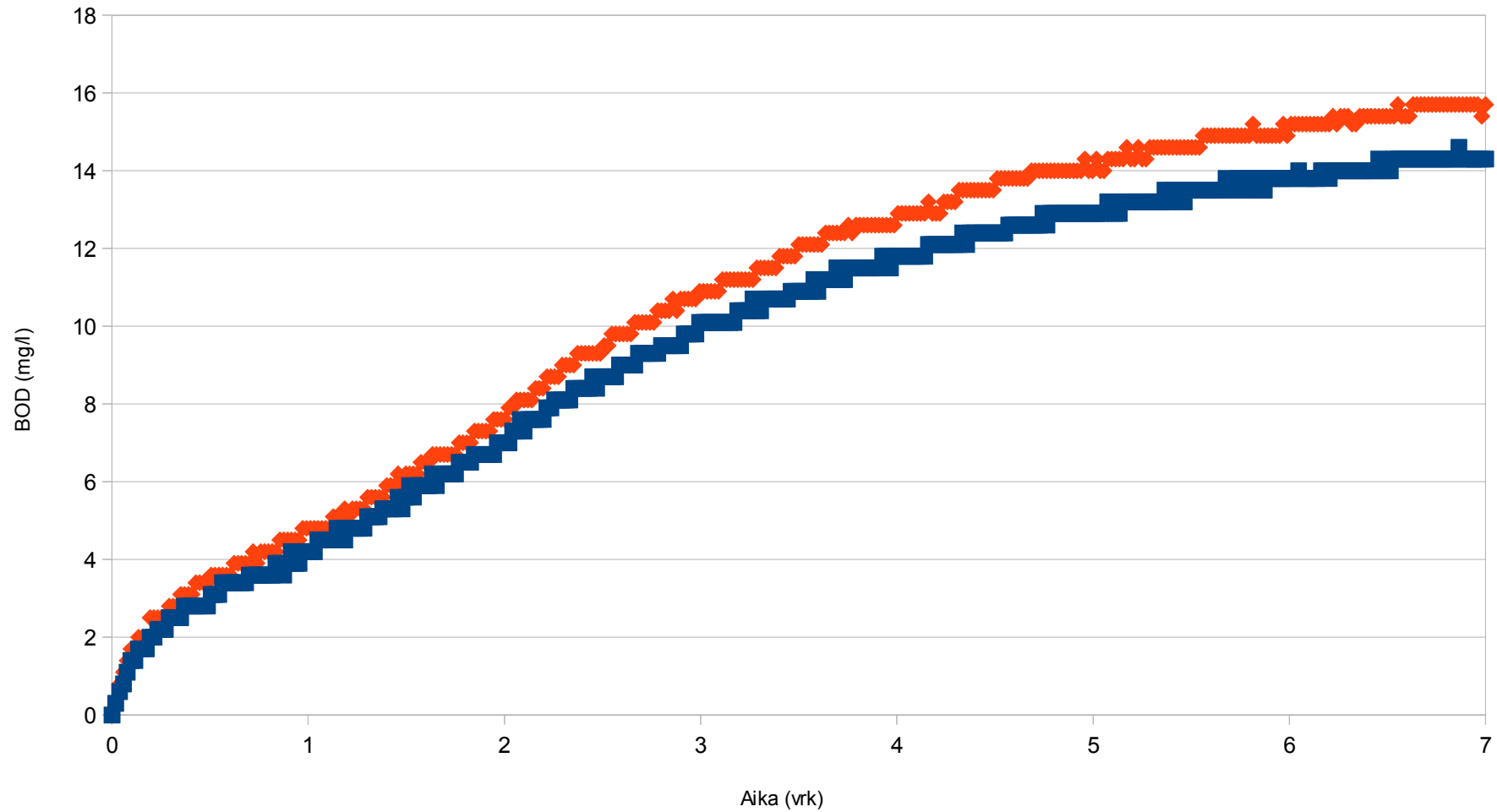
Koesarja 6 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 27.5.2014 (laimennussuhde 1:10)

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 2 rinnakkaista näytettä



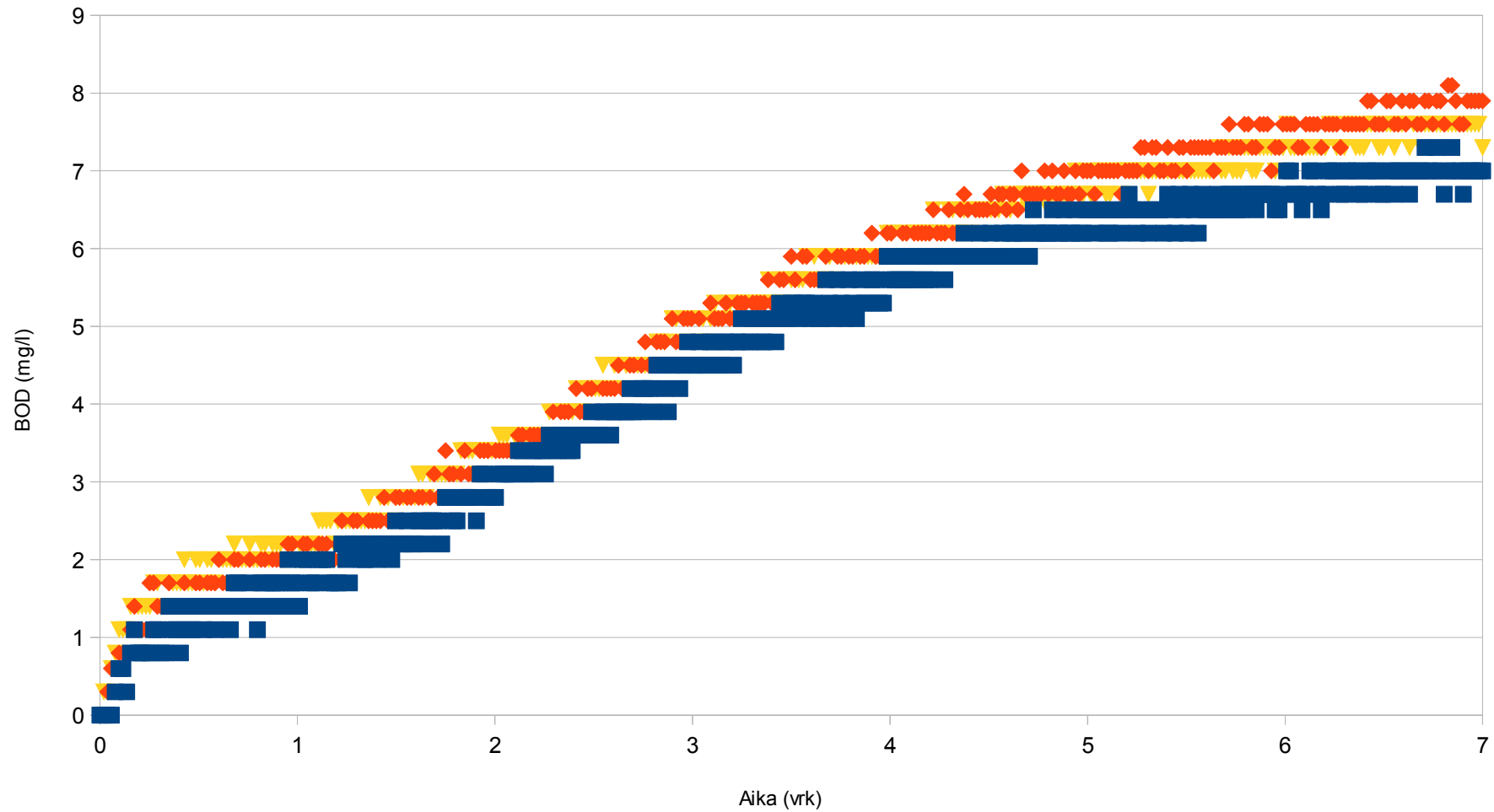
Koesarja 6 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 27.5.2014 (laimennussuhde 1:25)

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 2 rinnakkaista näytettä



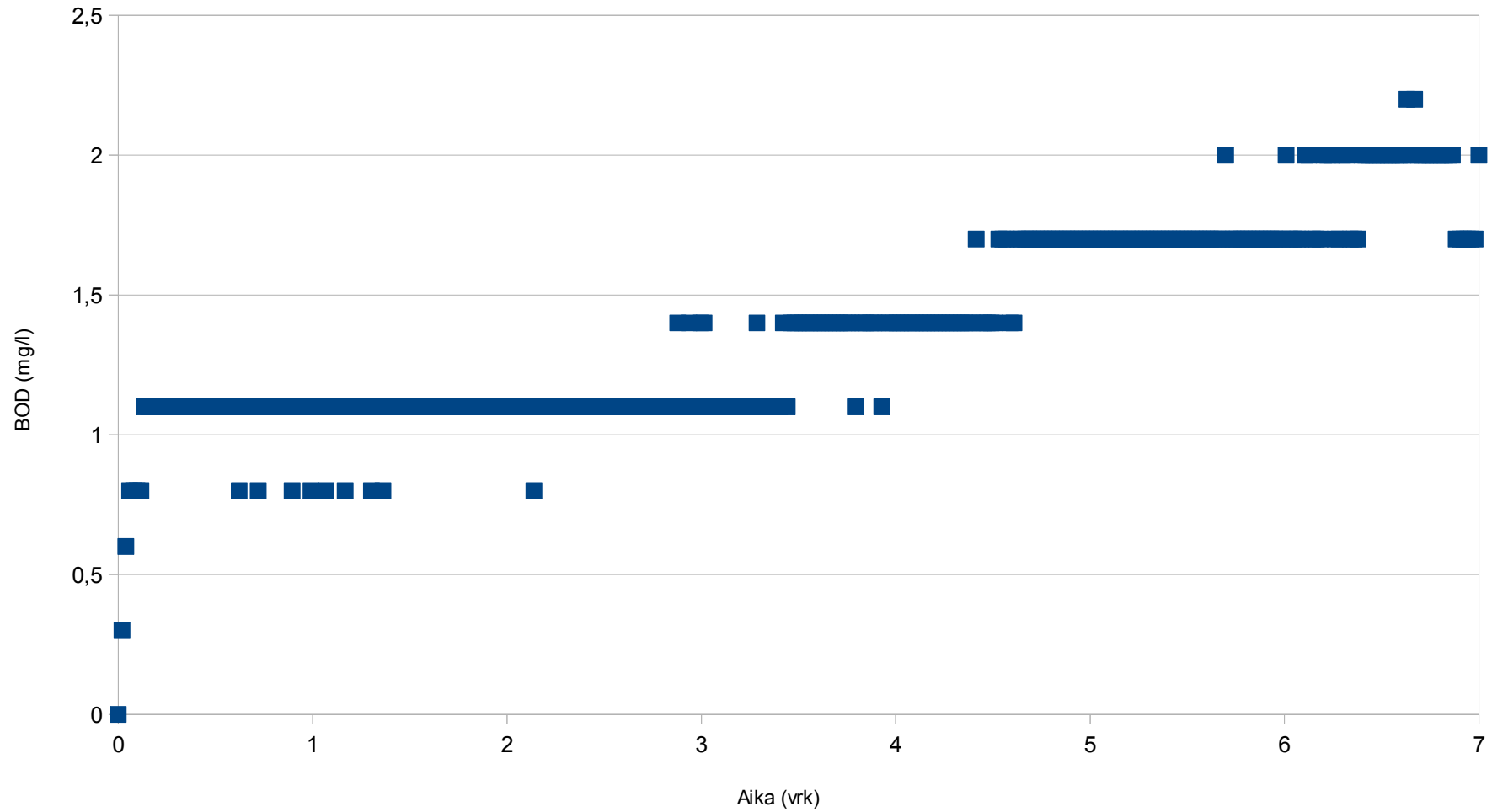
Koesarja 6 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 27.5.2014 (laimennussuhde 1:50)

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 3 rinnakkaista näytettä



Koesarja 6 - laimennusliuos 27.5.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona



Koesarja 7 – BOD7-arvojen määrittäminen 4.6.2014 otetuille näytteille

| Koodi | Tyyppi | Laimennus- suhde | Happipitoisuus happianturilla (mg/l) | | BOD7 happianturilla (mg/l) | | Happipitoisuus jodometrisesti (mg/l) | | BOD7 jodometrisesti (mg/l) | |
|-----------|----------------|---------------------|---|------|----------------------------|-------------|---|------|-------------------------------|-------------|
| | | | 4.6 | 11.6 | korjattu | korjaamaton | 4.6 | 11.6 | korjattu | korjaamaton |
| KS07-T70a | tuleva | 1:70 | 8,63 | 4,48 | 270 | 291 | 8,33 | 4,22 | 261 | 288 |
| KS07-T70b | tuleva | 1:70 | 8,63 | 4,46 | 272 | 292 | | 4,18 | 264 | 291 |
| KS07-T70c | tuleva | 1:70 | 8,64 | 4,75 | 252 | 272 | | 4,47 | 244 | 270 |
| KS07-T70d | tuleva | 1:70 | | | | | | 4,37 | 250 | 277 |
| KS07-N1 | laimennusliuos | - | 8,70 | 8,63 | | 0,07 | 8,47 | 7,94 | | 0,53 |
| KS07-N2 | laimennusliuos | - | 8,72 | 8,34 | | 0,38 | | 7,92 | | 0,55 |
| KS07-N3 | laimennusliuos | - | 8,72 | 8,37 | | 0,35 | | 8,25 | | 0,22 |
| KS07-N4 | laimennusliuos | - | 8,71 | 8,35 | | 0,36 | | 8,20 | | 0,27 |

laimennusliuosten BOD7-arvojen keskiarvo happianturilla 0,29 ja jodometrisesti 0,39

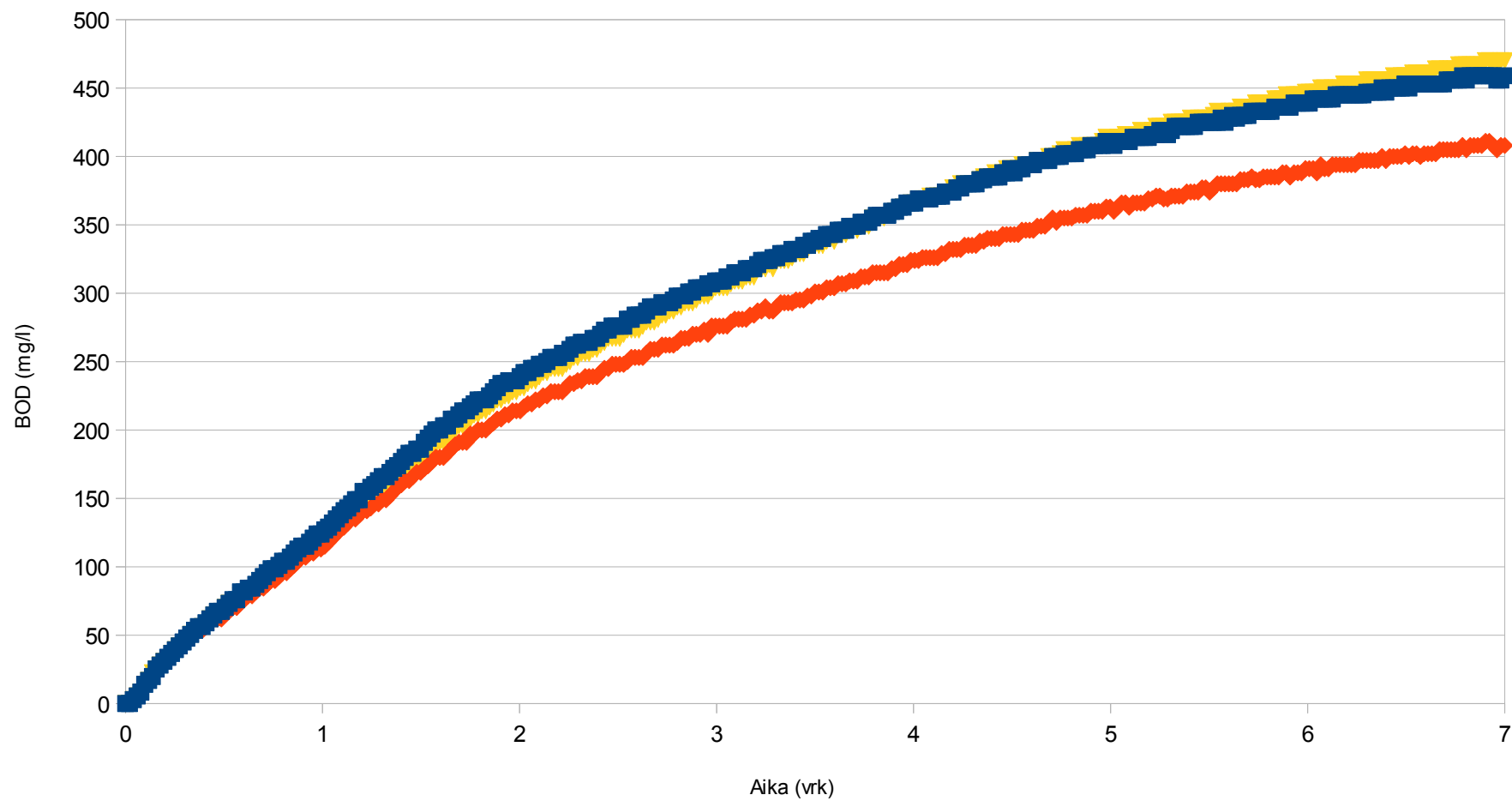
kaupungin ympäristölaboratoriolta saadut BOD7-arvot tälle päivämäärälle ovat tulevalle 270 ja , lähtevälle 12

Koesarja 7 – jodometrisen menetelmän nollanäytteiden happipitoisuudet 4.6.2014

| Tyyppi | Laimennus-suhde | Pullon tilavuus (ml) | Natriumtiosulfaatin kulutus (ml) | Virhekerroin 3ml ylivalunnalle | Happipitoisuus (mg/l) | Happipitoisuuksien keskiarvo (mg/l) |
|----------------|-----------------|----------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| tuleva | 1:70 | 117,99 | 11,85 | 1,0261 | 8,24 | 8,33 |
| tuleva | 1:70 | 118,49 | 12,10 | 1,0260 | 8,38 | |
| tuleva | 1:70 | 117,67 | 12,00 | 1,0262 | 8,37 | |
| laimennusliuos | - | 118,32 | 12,45 | 1,0260 | 8,64 | 8,47 |
| laimennusliuos | - | 118,45 | 11,95 | 1,0260 | 8,28 | |
| laimennusliuos | - | 118,90 | 12,30 | 1,0259 | 8,49 | |

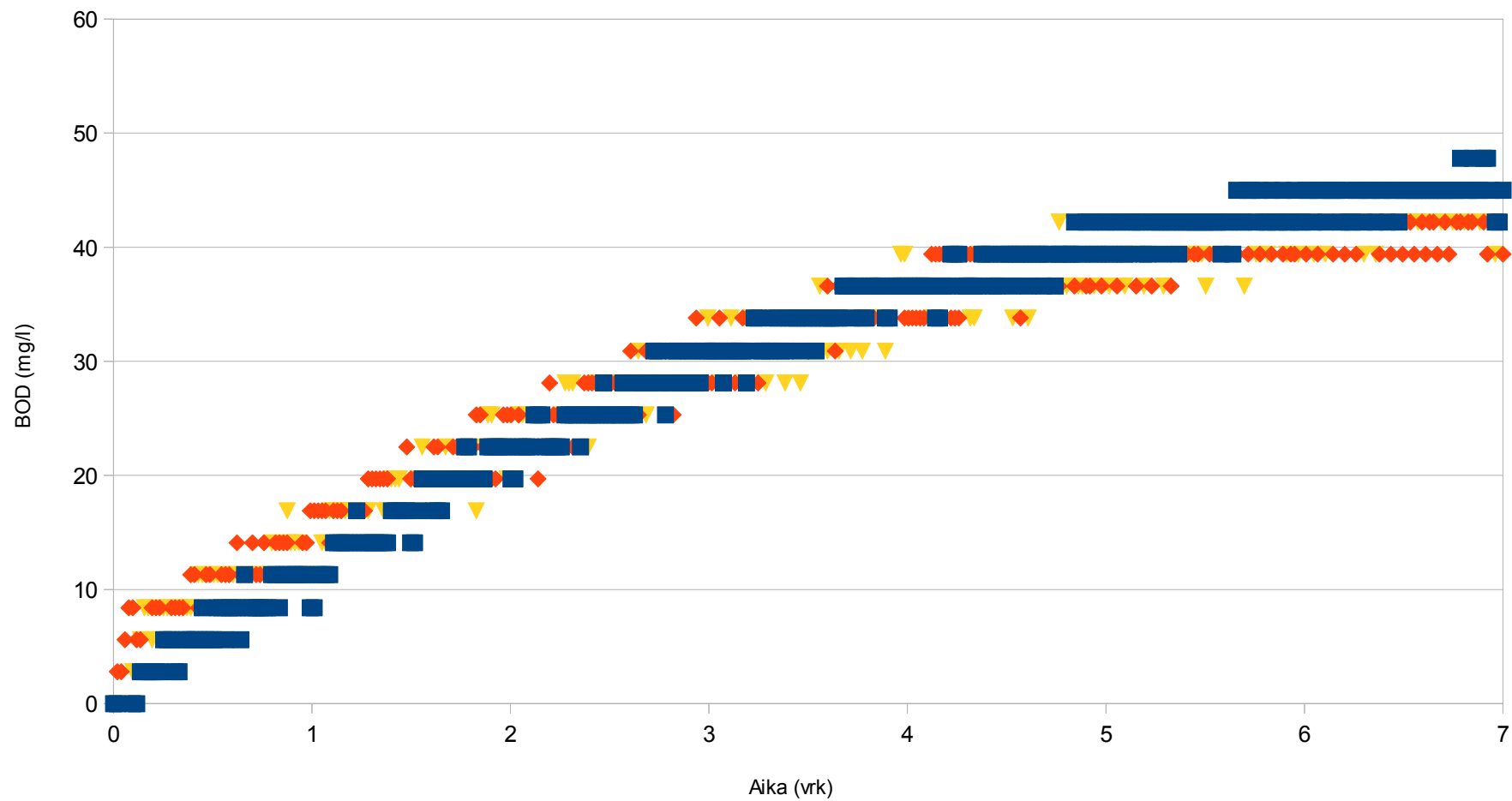
Koesarja 7 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 4.6.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 3 rinnakkaista näytettä



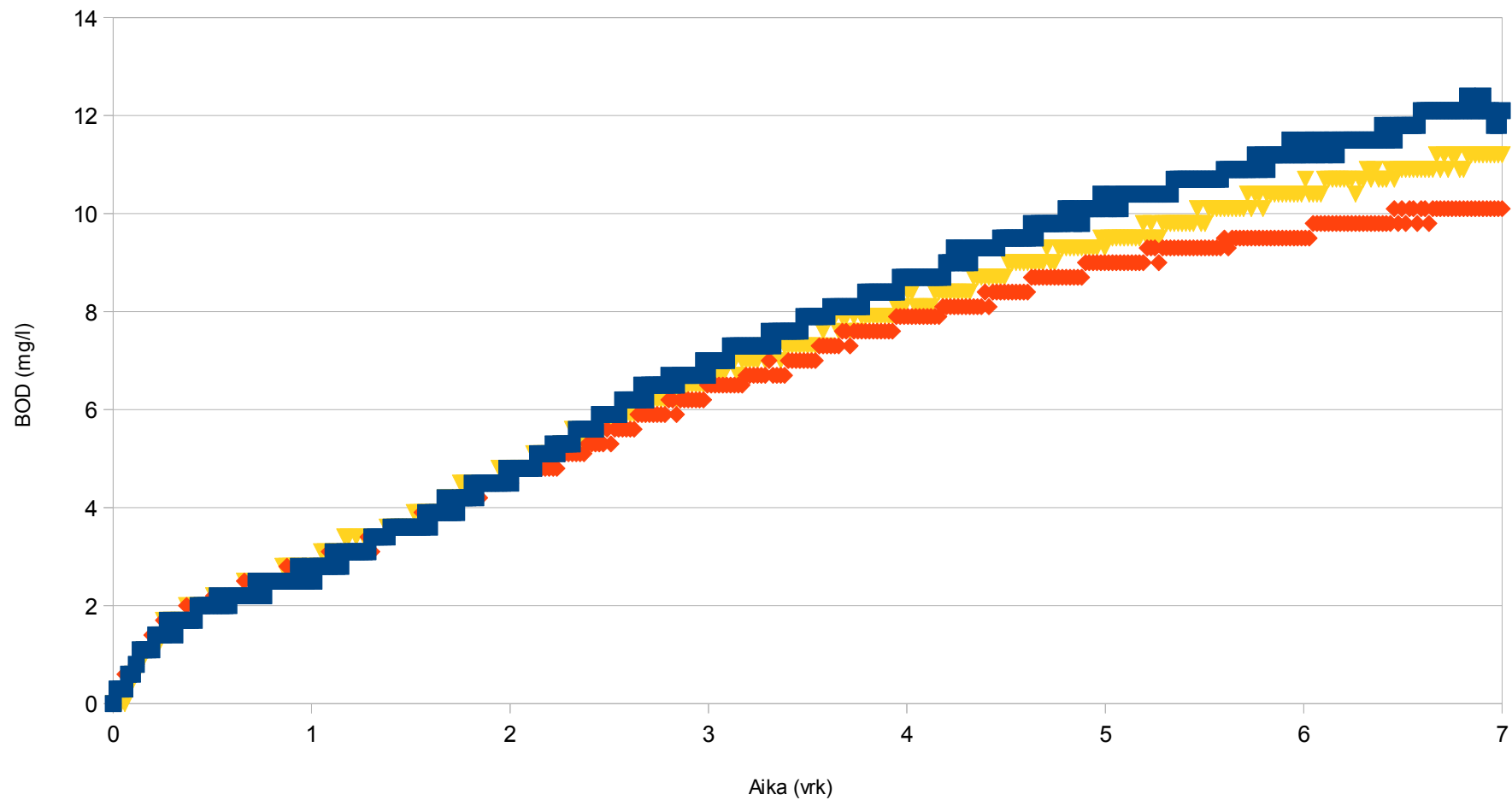
Koesarja 7 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 4.6.2014 (laimennussuhde 1:10)

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 3 rinnakkaista näytettä



Koesarja 7 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 4.6.2014 (laimennussuhde 1:50)

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 3 rinnakkaista näytettä



Koesarja 9 – BOD7-arvojen määrittäminen 1.7.2014 otetuille näytteille

| Koodi | Tyyppi | Laimennus- suhde | Happipitoisuus happianturilla (mg/l) | | BOD7 happianturilla (mg/l) | | Happipitoisuus jodometrisesti (mg/l) | | BOD7 jodometrisesti (mg/l) | |
|------------|--|---------------------|---|------|----------------------------|-------------|---|------|-------------------------------|-------------|
| | | | 1.7 | 8.7 | korjattu | korjaamaton | 1.7 | 8.7 | korjattu | korjaamaton |
| KS09-T50a | tuleva | 1:50 | 8,63 | 3,03 | 258 | 280 | 8,34 | | | |
| KS09-T50b | tuleva | 1:50 | 8,59 | 3,00 | 258 | 280 | | 2,65 | 266 | 285 |
| KS09-T50c | tuleva | 1:50 | 8,58 | 2,88 | 263 | 285 | | 2,54 | 271 | 290 |
| KS09-T70a | tuleva | 1:70 | 8,67 | 4,67 | 250 | 280 | 8,35 | 4,46 | 246 | 273 |
| KS09-T70b | tuleva | 1:70 | 8,64 | 4,67 | 248 | 278 | | 4,41 | 249 | 276 |
| KS09-T70c | tuleva | 1:70 | 8,63 | 4,83 | 236 | 266 | | 4,57 | 238 | 264 |
| KS09-T70u1 | tuleva ilman nitrifikaation estäjää | 1:70 | 8,80 | 4,41 | 277 | 307 | 9,06 | 4,60 | 285 | 312 |
| KS09-T70u2 | tuleva ilman nitrifikaation estäjää | 1:70 | 8,80 | 4,39 | 278 | 309 | | 4,74 | 275 | 302 |
| KS09-T70u3 | tuleva ilman nitrifikaation estäjää | 1:70 | 8,79 | 4,43 | 275 | 305 | | 4,55 | 289 | 316 |
| KS09-N1 | laimennusliuos | - | 8,83 | 8,45 | | 0,38 | 8,72 | 8,38 | | 0,34 |
| KS09-N2 | laimennusliuos | - | 8,83 | 8,38 | | 0,45 | | 8,31 | | 0,41 |
| KS09-N3 | laimennusliuos | - | 8,84 | 8,38 | | 0,46 | | 8,32 | | 0,40 |
| KS09-N4 | laimennusliuos | - | 8,81 | 8,34 | | 0,47 | | 8,30 | | 0,42 |

laimennusliuosten BOD7-arvojen keskiarvo happianturilla 0,44 ja jodometrisesti 0,39

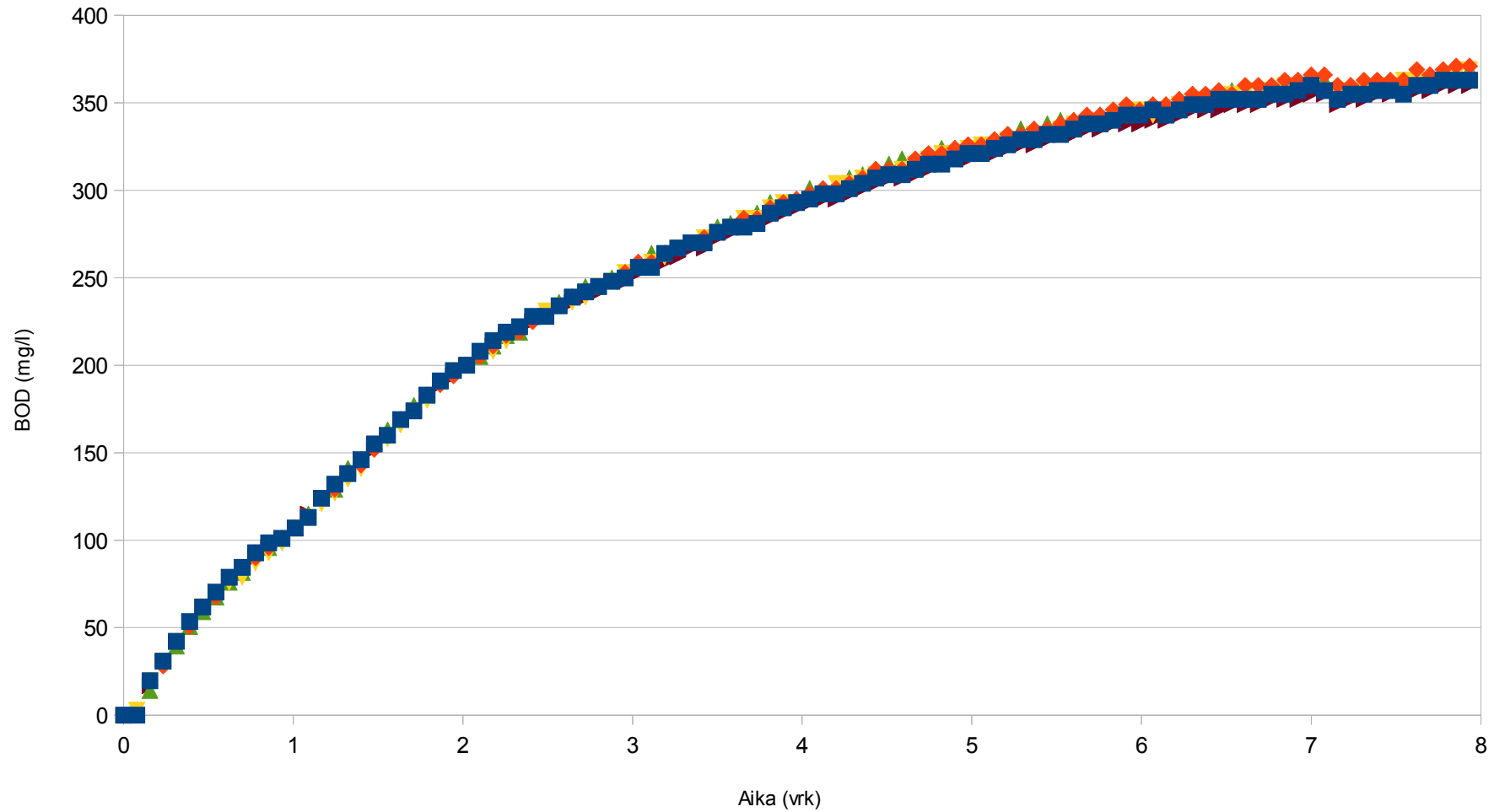
kaupungin ympäristölaboratoriolta saadut BOD7-arvot tälle päivämäärälle ovat 250 tulevalle ja 4,5 lähtevälle

Koesarja 9 – jodometrisen menetelmän nollanäytteiden happipitoisuudet 1.7.2014

| Tyyppi | Laimennus- suhde | Pullon tilavuus (ml) | Natriumtiosulfaatin kulutus (ml) | Virhekerroin 3ml ylivalunnalle | Happipitoisuus (mg/l) | Happipitoisuuksien keskiarvo (mg/l) |
|--|---------------------|----------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|--------------------------|--|
| tuleva | 1:50 | 118,49 | 12,00 | 1,0260 | 8,31 | 8,34 |
| tuleva | 1:50 | 117,67 | 11,98 | 1,0262 | 8,36 | |
| tuleva | 1:70 | 118,08 | 11,90 | 1,0261 | 8,27 | 8,35 |
| tuleva | 1:70 | 118,86 | 12,20 | 1,0259 | 8,42 | |
| tuleva ilman nitrifikaation estäjää | 1:70 | 118,45 | 13,10 | 1,0260 | 9,08 | 9,06 |
| tuleva ilman nitrifikaation estäjää | 1:70 | 118,90 | 13,10 | 1,0259 | 9,04 | |
| laimennusliuos | - | 117,99 | 12,45 | 1,0261 | 8,66 | 8,72 |
| laimennusliuos | - | 118,32 | 12,65 | 1,0260 | 8,78 | |

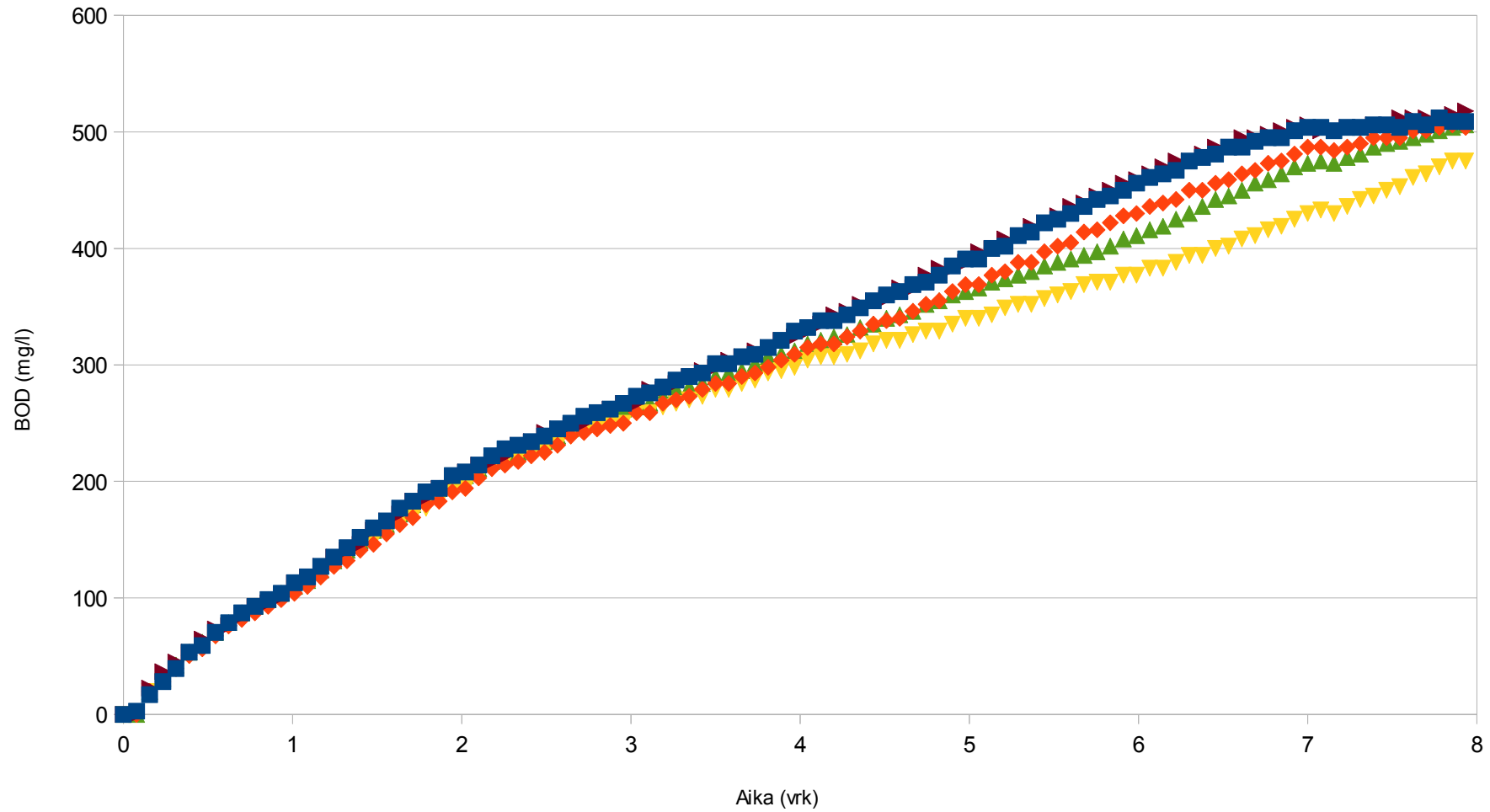
Koesarja 9 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 1.7.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 5 rinnakkaista näytettä



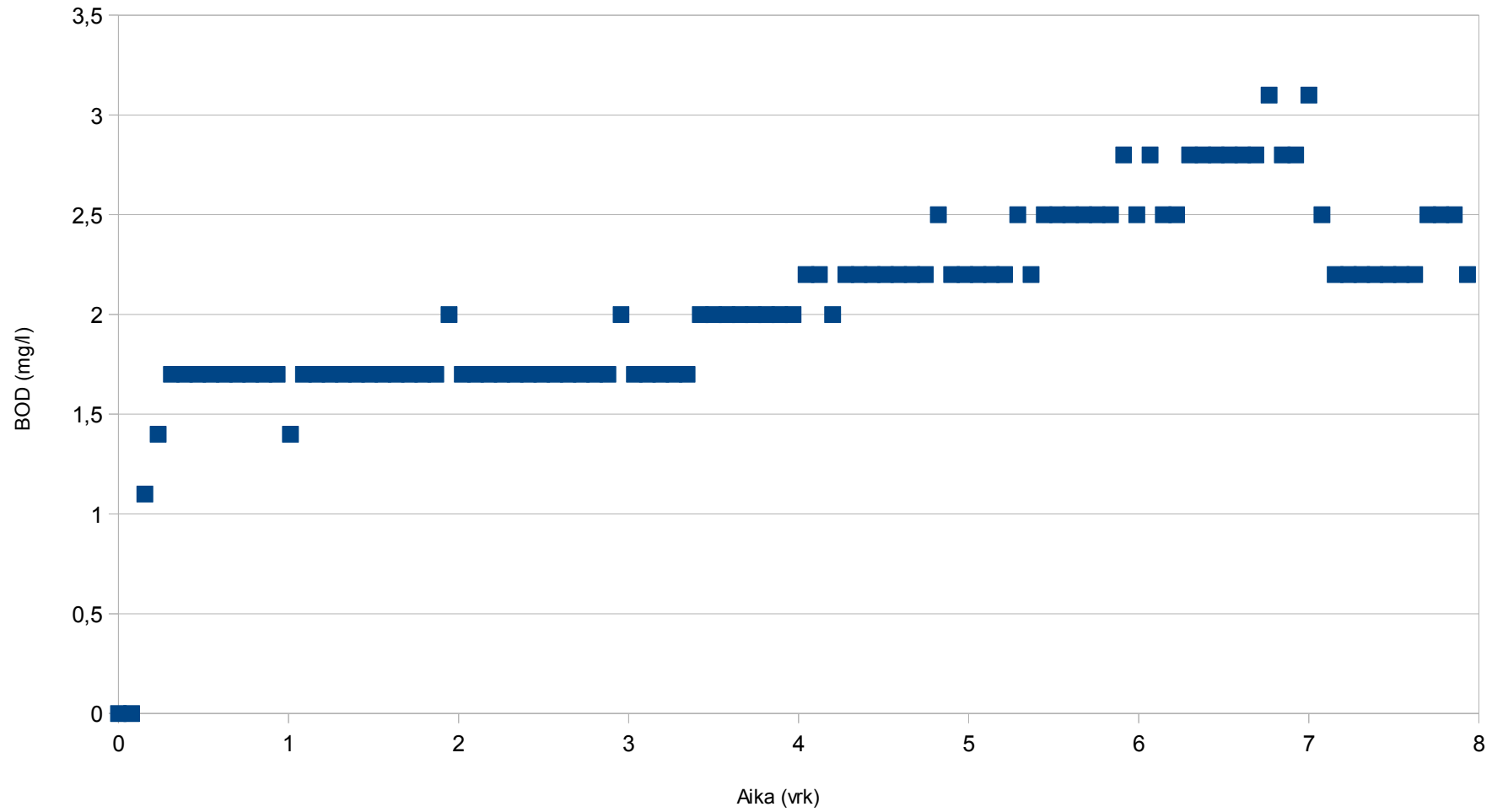
Koesarja 9 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 1.7.2014 ilman nitrifikaation estäjää

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 5 rinnakkaista näytettä



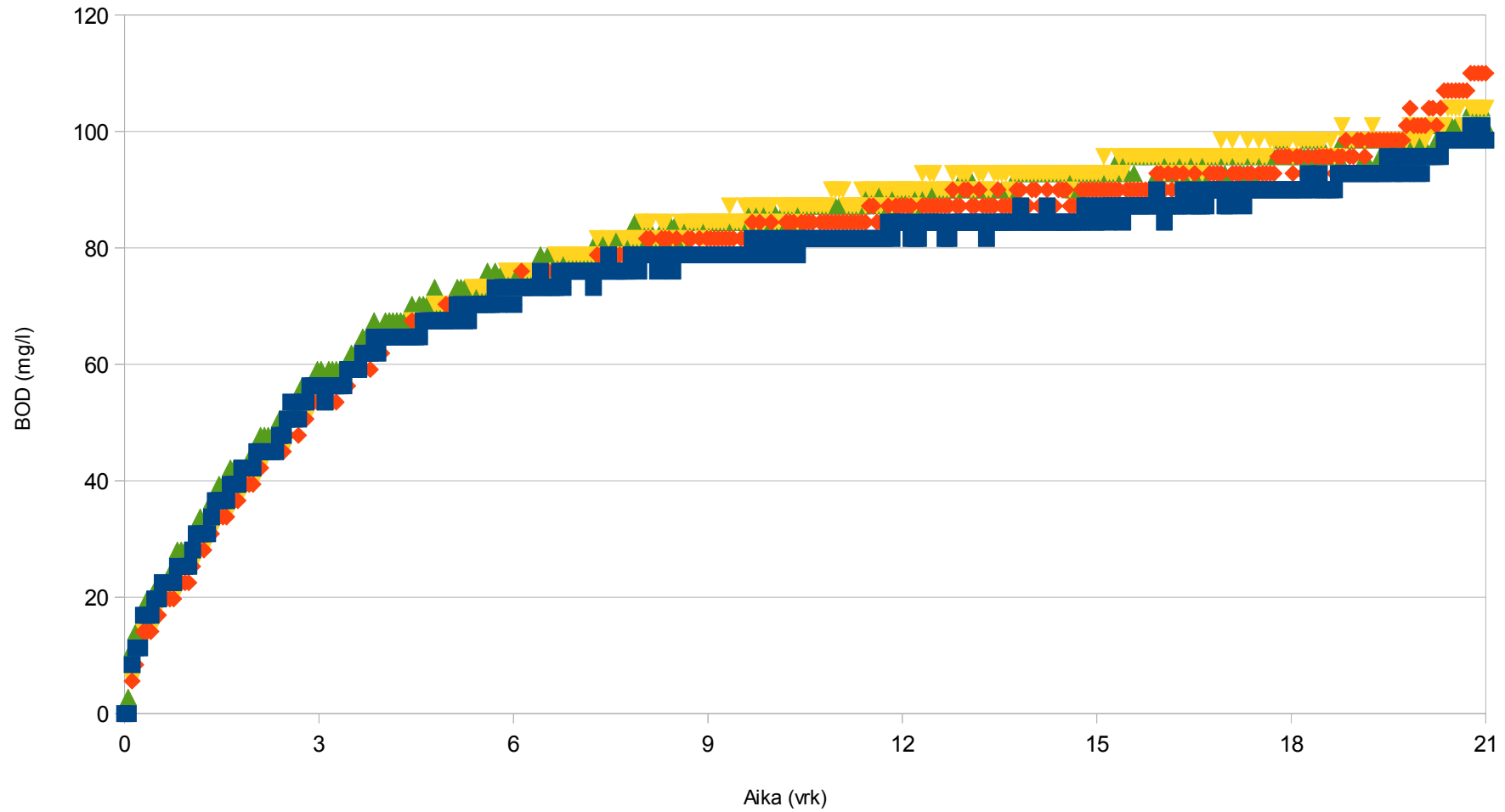
Koesarja 9 - laimennusliuos 1.7.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona



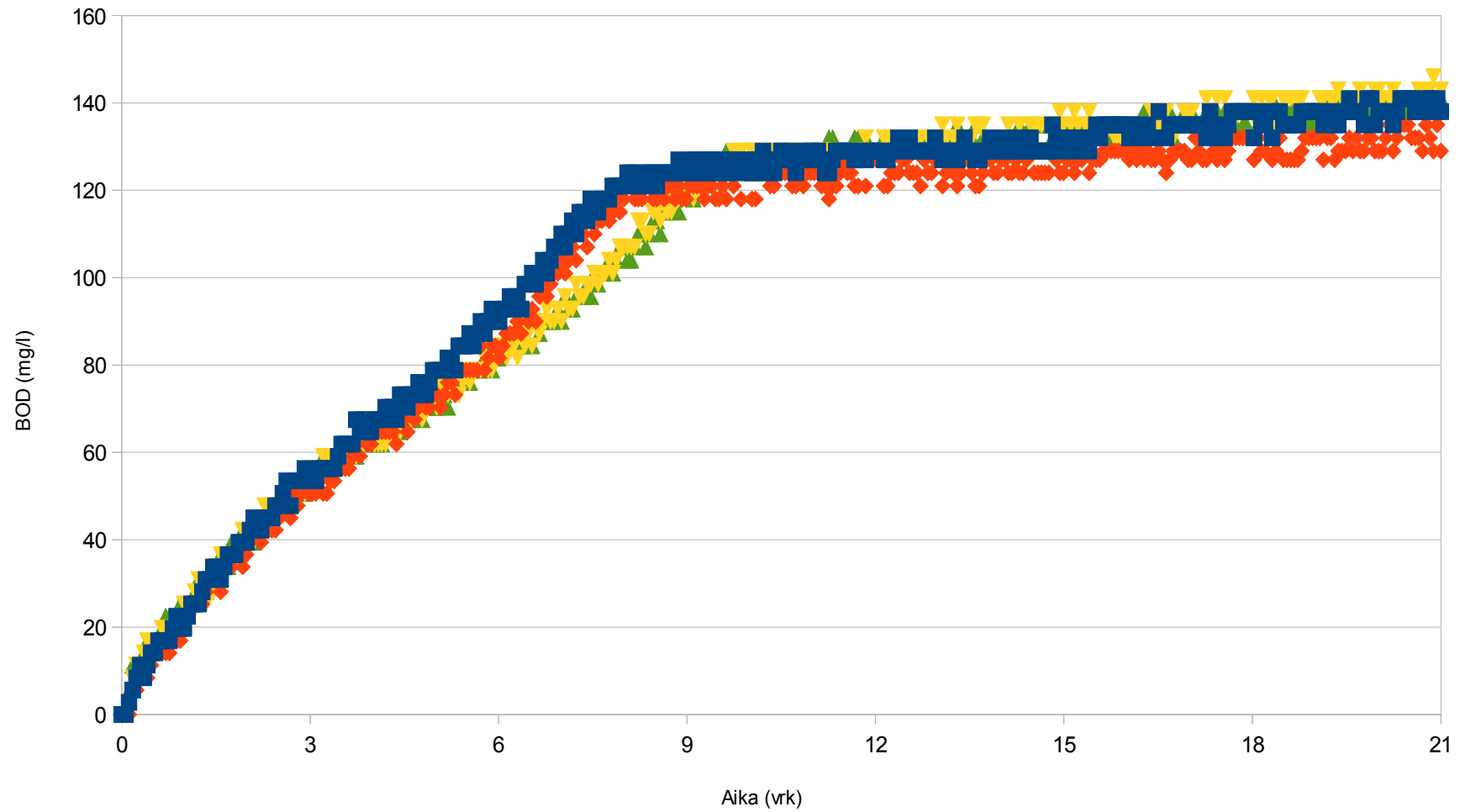
Koesarja 10 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 10.7.2014 (laimennussuhde 1:3)

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 4 rinnakkaista näytettä



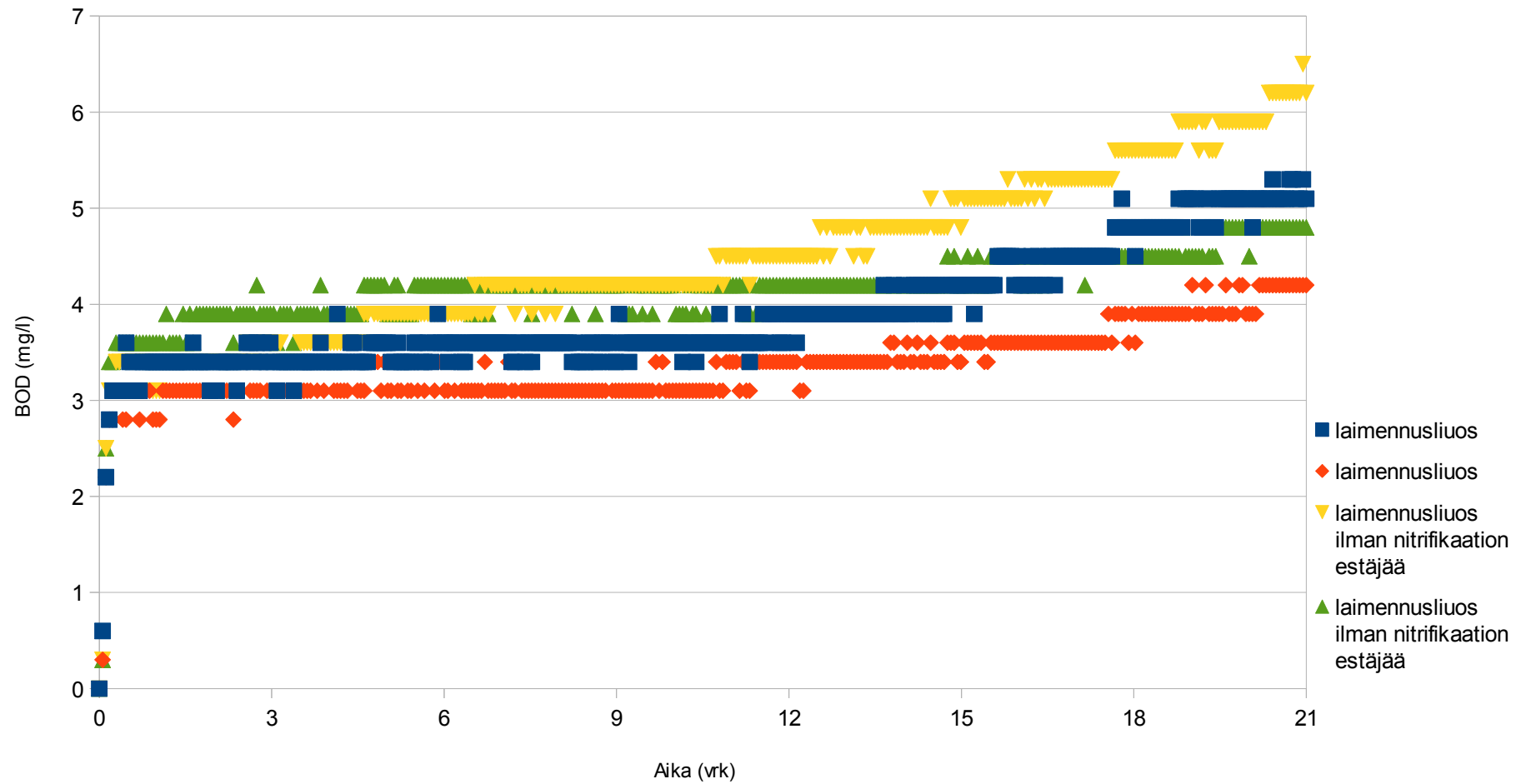
Koesarja 10 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 10.7.2014 ilman nitrifikaation estäjää (laimennussuhde 1:3)

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 4 rinnakkaista näytettä



Koesarja 10 - laimennusliuos 10.7.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona



Koesarja 11 – BOD7-arvon määrittäminen 5.8 valmistetulle glukoosi-glutamiinihappoliuokselle

| Koodi | Tyyppi | Laimennus-suhde | Happipitoisuus happianturilla (mg/l) | | BOD7 happianturilla (mg/l) | | Happipitoisuus jodometrisesti (mg/l) | | BOD7 jodometrisesti (mg/l) | |
|-----------|--------------------------|-----------------|--------------------------------------|------|----------------------------|-------------|--------------------------------------|------|----------------------------|-------------|
| | | | 5.8 | 12.8 | korjattu | korjaamaton | 5.8 | 12.8 | korjattu | korjaamaton |
| KS11-G50a | Glukoosi-glutamiinihappo | 1:50 | 8,89 | 3,62 | 225 | 264 | 8,43 | 3,46 | 214 | 248 |
| KS11-G50b | Glukoosi-glutamiinihappo | 1:50 | 8,92 | 3,61 | 227 | 266 | | 3,38 | 218 | 253 |
| KS11-G50c | Glukoosi-glutamiinihappo | 1:50 | 8,92 | 3,56 | 229 | 268 | | 3,33 | 220 | 255 |
| KS11-G50d | Glukoosi-glutamiinihappo | 1:50 | 8,91 | 3,62 | 226 | 265 | | 3,45 | 215 | 249 |
| KS11-G50e | Glukoosi-glutamiinihappo | 1:50 | 8,89 | 3,60 | 226 | 265 | | 3,38 | 218 | 252 |
| KS11-N1 | laimennusliuos | - | 8,81 | 8,02 | | 0,79 | 8,59 | 7,85 | | 0,74 |
| KS11-N2 | laimennusliuos | - | 8,82 | 7,94 | | 0,88 | | 7,66 | | 0,93 |
| KS11-N3 | laimennusliuos | - | 8,83 | 8,05 | | 0,78 | | 7,86 | | 0,73 |
| KS11-N4 | laimennusliuos | - | 8,81 | 8,04 | | 0,77 | | 8,11 | | 0,48 |
| KS11-N5 | laimennusliuos | - | 8,81 | 8,07 | | 0,74 | | 7,96 | | 0,63 |

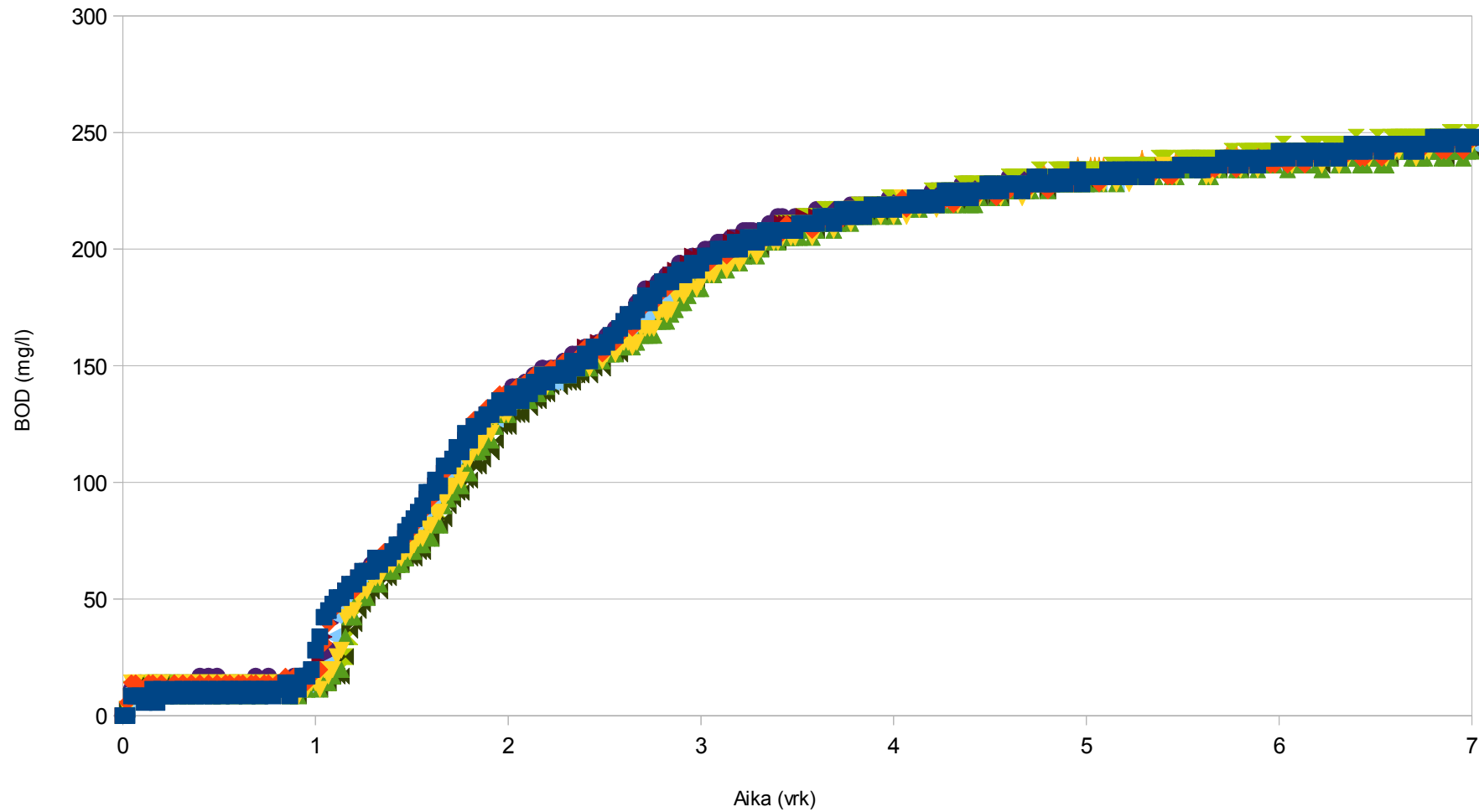
laimennusliuosten BOD7-arvojen keskiarvo happianturilla 0,79 ja jodometrisesti 0,70

Koesarja 11 – jodometrisen menetelmän nollanäytteiden happipitoisuudet 5.8.2014

| Tyyppi | Laimennus-suhde | Pullon tilavuus (ml) | Natriumtiosulfaatin kulutus (ml) | Virhekerroin 3ml ylivalunnalle | Happipitoisuus (mg/l) | Happipitoisuuksien keskiarvo (mg/l) |
|--------------------------|-----------------|----------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| laimennusliuos | - | 117,99 | 12,45 | 1,0261 | 8,66 | 8,59 |
| laimennusliuos | - | 119,19 | 12,37 | 1,0258 | 8,52 | |
| laimennusliuos | - | 118,91 | 12,45 | 1,0259 | 8,59 | |
| Glukoosi-glutamiinihappo | 1:50 | 118,49 | 12,20 | 1,0260 | 8,45 | 8,43 |
| Glukoosi-glutamiinihappo | 1:50 | 117,67 | 12,10 | 1,0262 | 8,44 | |
| Glukoosi-glutamiinihappo | 1:50 | 118,08 | 12,08 | 1,0261 | 8,40 | |

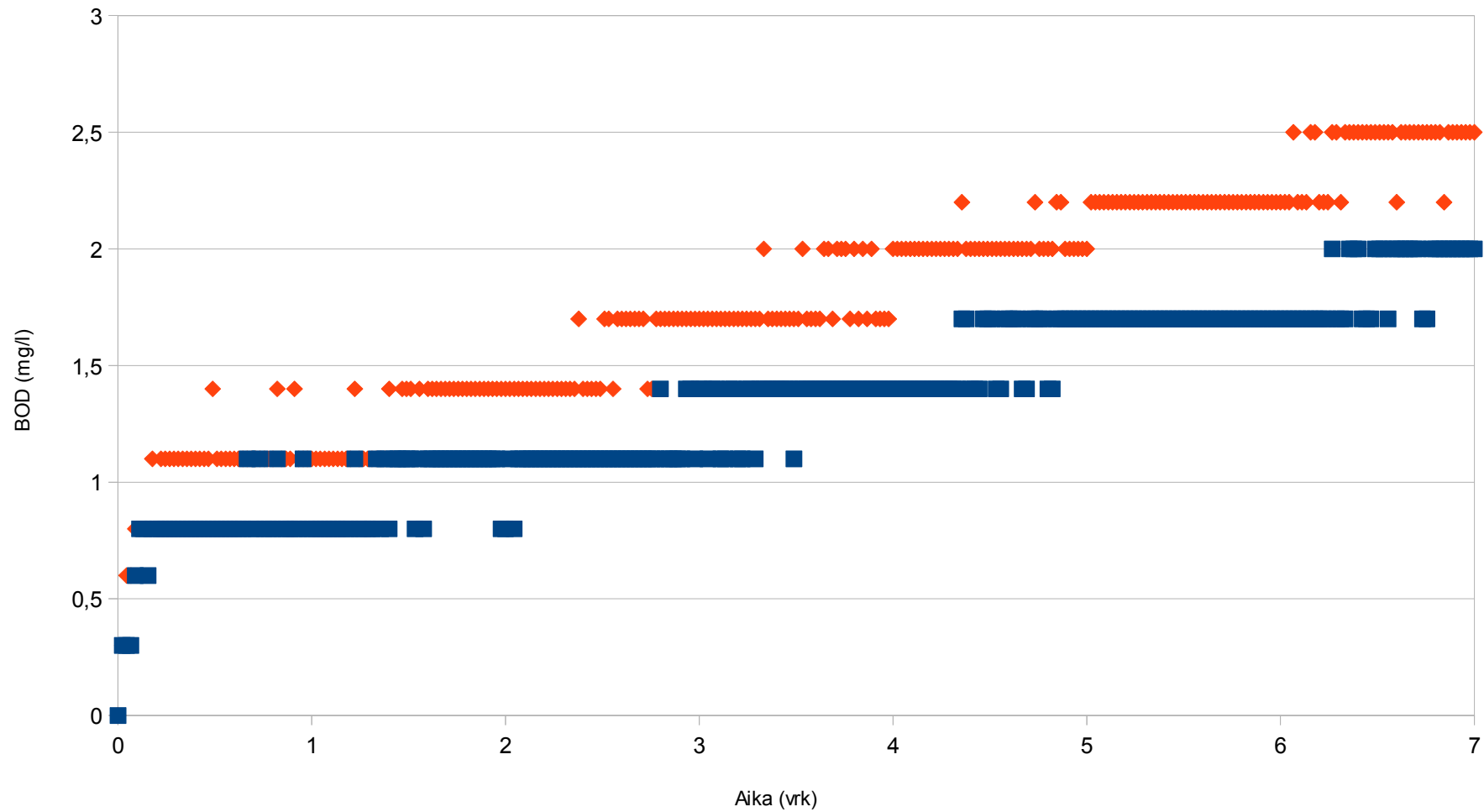
Koesarja 11 - Glukoosi-glutamiinihappoliuos 5.8.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 10 rinnakkaista näytettä



Koesarja 11 - laimennusliuos 5.8.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 2 rinnakkaista näytettä



Koesarja 12 – BOD7-arvojen määrittäminen 15.8.2014 otetuille näytteille

| Koodi | Tyyppi | Laimennus- suhde | Happipitoisuus happianturilla (mg/l) | | BOD7 happianturilla (mg/l) | | Happipitoisuus jodometrisesti (mg/l) | | BOD7 jodometrisesti (mg/l) | |
|------------|---------------------|---------------------|---|------|-------------------------------|-------------|---|------|-------------------------------|-------------|
| | | | 15.8 | 22.8 | korjattu | korjaamaton | 15.8 | 22.8 | korjattu | korjaamaton |
| KS12-T50a | tuleva | 1:50 | 8,78 | 4,42 | 200 | 218 | 8,74 | 4,01 | 213 | 236 |
| KS12-T50b | tuleva | 1:50 | 8,73 | 4,42 | 198 | 216 | | 4,14 | 207 | 230 |
| KS12-T50c | tuleva | 1:50 | 8,74 | 4,48 | 195 | 213 | | 4,14 | 207 | 230 |
| KS12-T70a | tuleva | 1:70 | 8,79 | 5,64 | 196 | 221 | 8,77 | 5,24 | 215 | 247 |
| KS12-T70b | tuleva | 1:70 | 8,75 | 5,47 | 205 | 230 | | 5,14 | 222 | 254 |
| KS12-T70c | tuleva | 1:70 | 8,75 | 5,50 | 203 | 228 | | 5,18 | 219 | 251 |
| KS12-Ts25a | tuleva (suodatettu) | 1:25 | 8,48 | 2,69 | 136 | 145 | 8,31 | 2,53 | 133 | 145 |
| KS12-Ts25b | tuleva (suodatettu) | 1:25 | 8,48 | 2,68 | 136 | 145 | | 2,40 | 136 | 148 |
| KS12-Ts25c | tuleva (suodatettu) | 1:25 | 8,48 | 2,70 | 136 | 145 | | 2,38 | 137 | 148 |
| KS12-Ts50a | tuleva (suodatettu) | 1:50 | 8,54 | 5,71 | 124 | 142 | 8,34 | 5,30 | 129 | 172 |
| KS12-Ts50b | tuleva (suodatettu) | 1:50 | 8,51 | 5,48 | 134 | 152 | | 5,20 | 134 | 177 |
| KS12-Ts50c | tuleva (suodatettu) | 1:50 | 8,51 | 5,52 | 132 | 150 | | 5,33 | 128 | 170 |
| KS12-Ts70a | tuleva (suodatettu) | 1:70 | 8,66 | 6,47 | 128 | 153 | | | | |
| KS12-Ts70b | tuleva (suodatettu) | 1:70 | 8,63 | 6,40 | 131 | 156 | | | | |
| KS12-Ts70c | tuleva (suodatettu) | 1:70 | 8,63 | 6,37 | 133 | 158 | | | | |
| KS12-N1 | laimennusliuos | - | 8,79 | 8,47 | | 0,32 | 8,71 | 8,17 | | 0,54 |
| KS12-N2 | laimennusliuos | - | 8,79 | 8,46 | | 0,33 | | 8,46 | | 0,25 |
| KS12-N3 | laimennusliuos | - | 8,79 | 8,45 | | 0,34 | | 8,24 | | 0,47 |
| KS12-N4 | laimennusliuos | - | 8,79 | 8,33 | | 0,46 | | 8,10 | | 0,61 |

laimennusliuosten BOD7-arvojen keskiarvo happianturilla 0,36 ja jodometrisesti 0,47

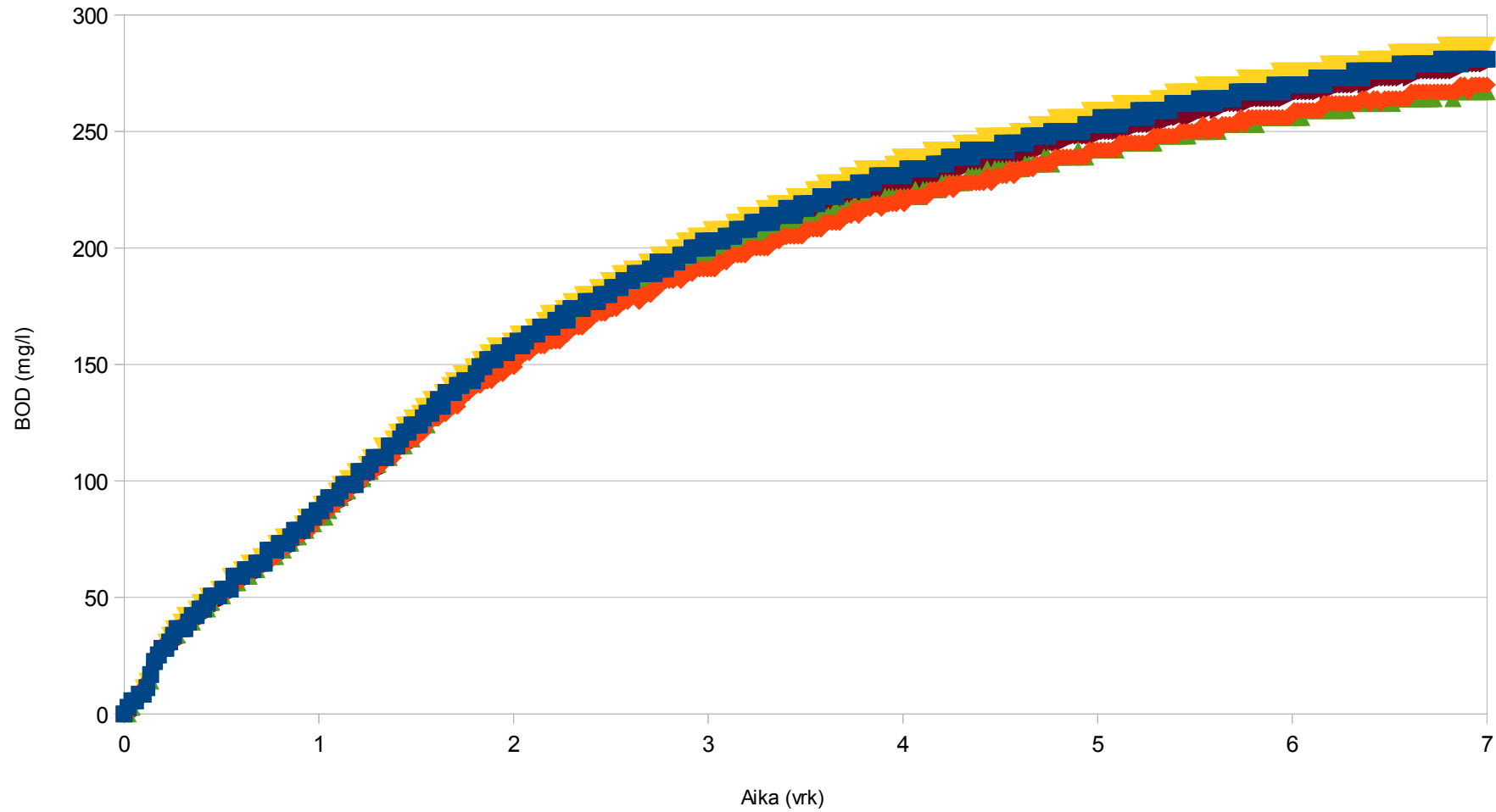
kaupungin ympäristölaboratoriolta saadut BOD7-arvot tälle päivämäärälle ovat 190 tulevalle ja 7,9 lähtevälle

Koesarja 12 – jodometrisen menetelmän nollanäytteiden happipitoisuudet 15.8.2014

| Tyyppi | Laimennus- suhde | Pullon tilavuus (ml) | Natriumtiosu- lfaatin kulutus (ml) | Virhekerroin 3ml ylivalunnalle | Happipitoisu- us (mg/l) | Happipitoisu- uksien keskiarvo (mg/l) |
|---------------------|---------------------|-------------------------|--|--------------------------------------|----------------------------|--|
| tuleva | 1:50 | 117,67 | 12,50 | 1,0262 | 8,72 | 8,74 |
| tuleva | 1:50 | 118,08 | 12,60 | 1,0261 | 8,76 | |
| tuleva | 1:70 | 117,64 | 12,65 | 1,0262 | 8,83 | 8,77 |
| tuleva | 1:70 | 117,71 | 12,50 | 1,0262 | 8,72 | |
| tuleva (suodatettu) | 1:25 | 118,77 | 12,00 | 1,0259 | 8,29 | 8,31 |
| tuleva (suodatettu) | 1:25 | 119,19 | 12,10 | 1,0258 | 8,33 | |
| tuleva (suodatettu) | 1:50 | 118,91 | 12,10 | 1,0259 | 8,35 | 8,34 |
| tuleva (suodatettu) | 1:50 | 118,26 | 12,00 | 1,0260 | 8,33 | |
| laimennusliuos | - | 117,99 | 12,50 | 1,0261 | 8,70 | 8,71 |
| laimennusliuos | - | 118,49 | 12,60 | 1,0260 | 8,73 | |

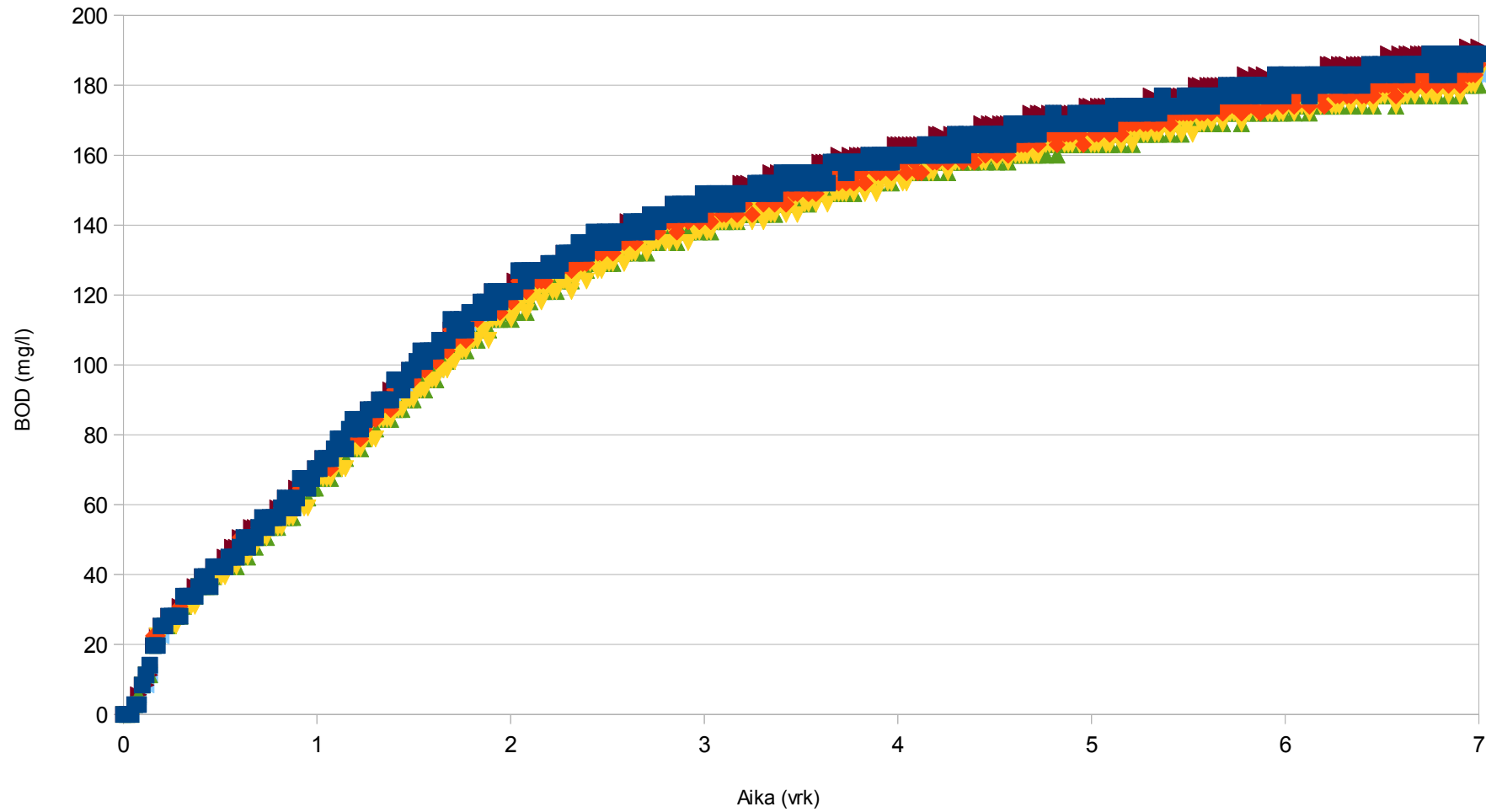
Koesarja 12 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 15.8.2014

anometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 5 rinnakkaista näytettä



Koesarja 12 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 15.8.2014 (suodatettu)

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 6 rinnakkaista näytettä



Koesarja 0 – BOD5-arvojen määrittäminen 2.4.2014 otetuille näytteille

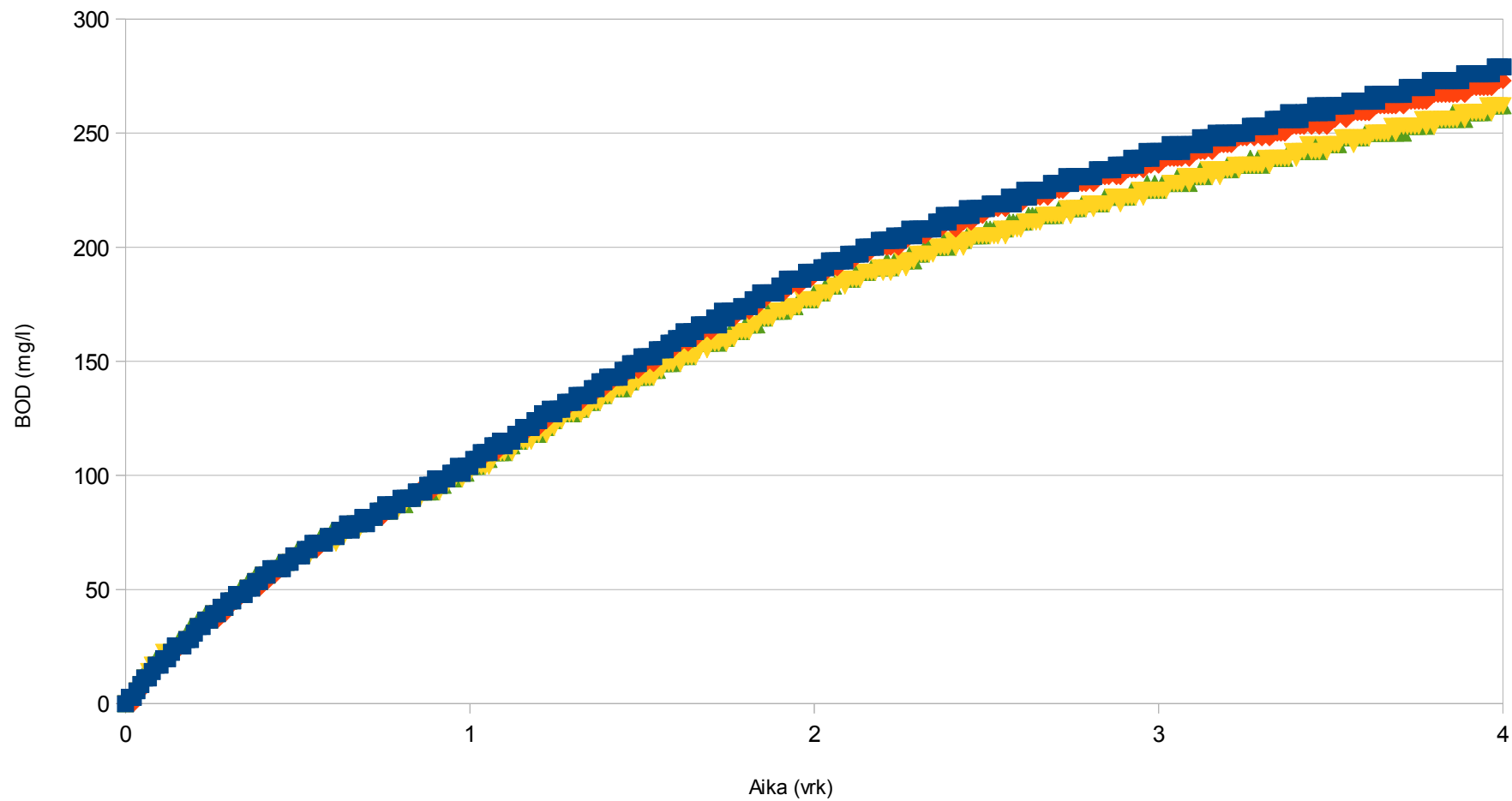
| Koodi | Tyyppi | Laimennussuhde | Happipitoisuus happianturilla (mg/l) | | BOD5 happianturilla (mg/l) | |
|-----------|----------------|----------------|---|------|----------------------------|-------------|
| | | | 2.4 | 7.4 | korjattu | korjaamaton |
| KS00-L2a | lähtevä | 1:2 | 9,06 | 6,98 | 3,85 | 4,16 |
| KS00-L2b | lähtevä | 1:2 | 9,07 | 6,85 | 4,13 | 4,44 |
| KS00-L2c | lähtevä | 1:2 | 9,08 | 6,78 | 4,29 | 4,60 |
| KS00-L3a | lähtevä | 1:3 | 8,94 | 7,52 | 3,64 | 4,26 |
| KS00-L3b | lähtevä | 1:3 | 8,95 | 7,61 | 3,40 | 4,02 |
| KS00-L3c | lähtevä | 1:3 | 8,94 | 7,49 | 3,73 | 4,35 |
| KS00-L4a | lähtevä | 1:4 | 8,83 | 7,77 | 3,31 | 4,24 |
| KS00-L4b | lähtevä | 1:4 | 8,82 | 7,76 | 3,31 | 4,24 |
| KS00-L4c | lähtevä | 1:4 | 8,81 | 7,83 | 2,99 | 3,92 |
| KS00-T40a | tuleva | 1:40 | 8,53 | 2,66 | 223 | 235 |
| KS00-T40c | tuleva | 1:40 | 8,53 | 2,50 | 229 | 241 |
| KS00-T60a | tuleva | 1:60 | 8,62 | 4,04 | 257 | 275 |
| KS00-T60b | tuleva | 1:60 | 8,62 | 4,36 | 237 | 256 |
| KS00-T60c | tuleva | 1:60 | 8,61 | 4,40 | 234 | 253 |
| KS00-T80a | tuleva | 1:80 | 8,60 | 5,35 | 236 | 260 |
| KS00-T80b | tuleva | 1:80 | 8,60 | 5,49 | 224 | 249 |
| KS00-T80c | tuleva | 1:80 | 8,59 | 5,17 | 249 | 274 |
| KS00-N1 | laimennusliuos | - | 8,68 | 8,45 | | 0,23 |
| KS00-N2 | laimennusliuos | - | 8,68 | 8,24 | | 0,44 |
| KS00-N3 | laimennusliuos | - | 8,67 | 8,42 | | 0,25 |

laimennusliuosten BOD5-arvojen keskiarvo happianturilla 0,31

kaupungin ympäristölaboratoriolta saadut BOD7-arvot tälle päivämäärälle ovat 270 tulevalle ja 3,5 lähtevälle

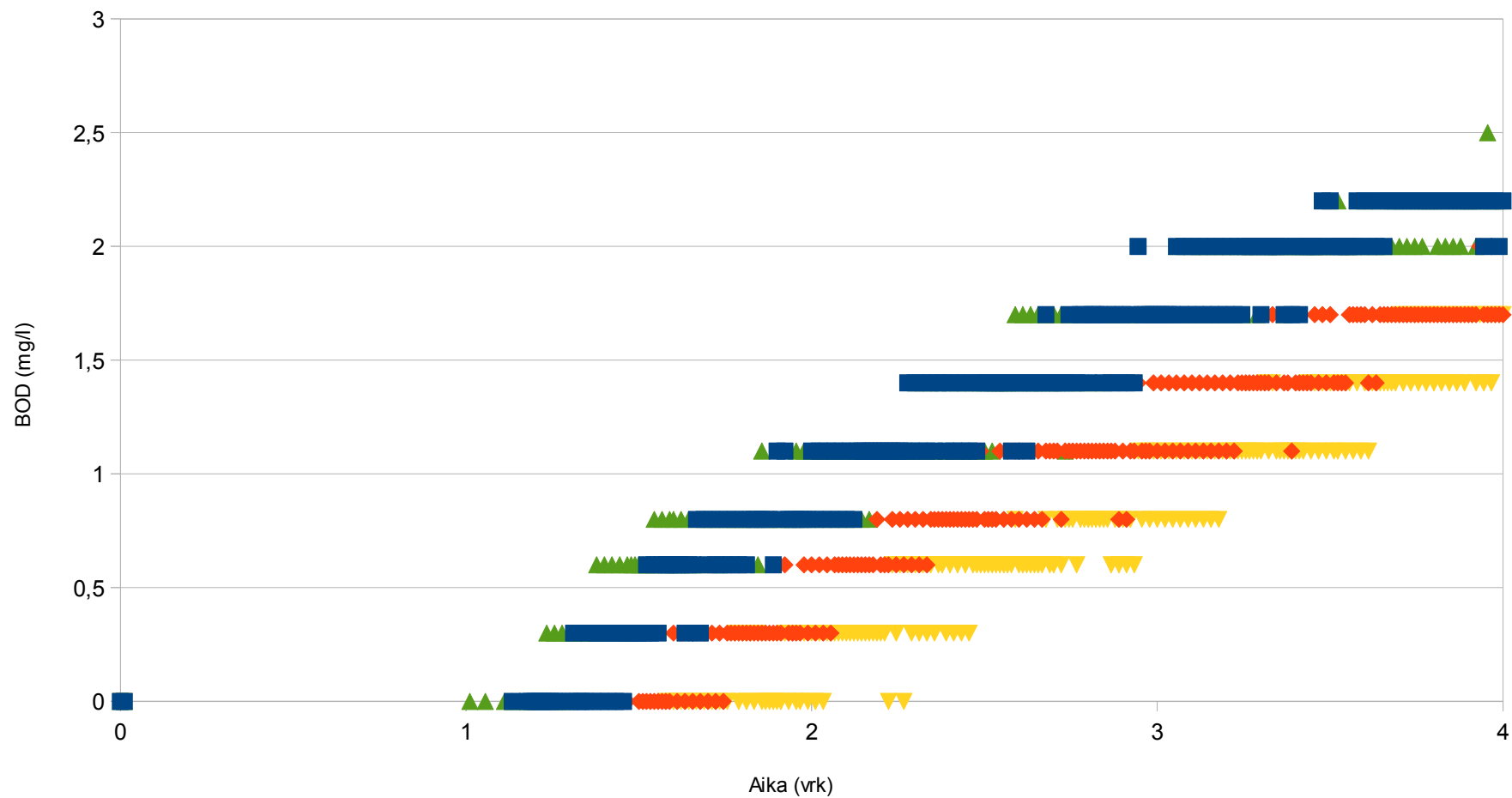
Koesarja 0 - Pättin jätevedenpuhdistamolle tuleva jätevesi 2.4.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 4 rinnakkaista näytettä



Koesarja 0 - Pättin jätevedenpuhdistamolta lähtevä jätevesi 2.4.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona - 4 rinnakkaista näytettä



Koesarja 0 - laimennusliuos 2.4.2014

Manometrisesti mitattu biokemiallinen hapenkulutus ajan funktiona

